

# **Ultraschnelle molekulare Quantendynamik durch konische Durchschneidungen**

Dissertation  
an der Fakultät für Physik  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Angelika Hofmann**

München, 07.06.2001

1. Gutachterin: Priv. Doz. R. de Vivie-Riedle
2. Gutachter: Prof. W. Zinth

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2001

# Zusammenfassung

Ultraschnelle (d.h. auf der Femtosekunden-Zeitskala ablaufende) Prozesse spielen eine zentrale Rolle in vielen Bereichen der Photophysik, Photochemie und Photobiologie. Auf diesem Gebiet eröffneten sich in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts sowohl theoretisch (Verfügbarkeit größerer Rechenleistung) als auch experimentell (Femtosekunden-Laserspektroskopie) neue Forschungsmöglichkeiten. Charakteristischer Reaktionsmechanismus solcher Prozesse sind oft *konische Durchschneidungen* (Entartungspunkte von Potentialflächen), da die dort auftretenden starken nicht-adiabatischen Kopplungen zwischen Kern- und Elektronenbewegung ultraschnelle strahlungslose Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Quantendynamik ultraschneller photoinduzierter Prozesse in größeren Molekülen mit dem Ziel eines mikroskopischen Verständnisses der zugrundeliegenden Mechanismen untersucht. Für quantenmechanische Studien im Bereich konischer Durchschneidungen wird fast immer eine diabatische Darstellung verwendet, häufig in Kombination mit einer Normalmodenentwicklung. Dagegen wird in der vorliegenden Arbeit eine *adiabatische* Beschreibung unter Verwendung realistischer *ab initio* Potentiale und Kopplungen vorgestellt. Diese erlaubt nun erstmals, sowohl die Entwicklung zu den Entartungspunkten hin über einen relativ großen Bereich des Koordinatenraumes zu verfolgen als auch den Durchgang durch *mehrere* konische Durchschneidungen zu untersuchen.

Diese Methode wurde auf die photoinduzierte Ringöffnung von Cyclohexadien angewendet, wobei zunächst ein reduziertes Modell für dieses hochdimensionale System erarbeitet wurde. Daran anschließend wurden die Potentialflächen für den Grund- und den ersten angeregten Zustand sowie die Kopplungen zwischen diesen beiden aus *ab initio* Daten interpoliert. Bei der Untersuchung der Wellenpaketdynamik wurde eine von den Anfangsbedingungen abhängige Verzweigung bereits im angeregten Zustand gefunden, sodass zwei konische Durchschneidungen erreicht werden. Nach der Rückkehr zum Grundzustand verzweigt sich das Wellenpaket erneut zu den beiden Produkten Cyclohexadien und cZc-Hexatrien. Diese Aufspaltung fällt an den beiden konischen Durchschneidungen unterschiedlich aus, was Möglichkeiten der Kontrolle der Produktverteilung eröffnet. Sowohl die Zeitskala der Reaktion als auch die resultierende Produktverteilung stimmen sehr gut mit den in Experimenten beobachteten Werten überein.

Daneben widmet sich ein Teil dieser Arbeit dem Na-H<sub>2</sub>-Stoßprozess, bei dem durch Laseranregung ein schwach gebundenes Wellenpaket entsteht, das über einen konischen Schnitt zum Grundzustand zurückkehren kann. Bei diesem Prozess handelt es sich um ein dreidimensionales System mit nur einer konischen Durchschneidung, so dass die weitverbreitete diabatische Beschreibung eingesetzt werden kann. Neben der Dynamik werden an diesem Beispiel Möglichkeiten der kohärenten Kontrolle ultraschneller Prozesse diskutiert. Die Dynamikrechnungen belegen, dass ein in einem reduzierten niedrigdimensionalen Modell mittels *Optimal Control Theory* berechneter Puls das Optimierungsziel – die Erzeugung eines lokalisierten Wellenpaketes in der Nähe der konischen Durchschneidung – auch in der vollen dreidimensionalen Rechnung näherungsweise erreichen kann.

Für die numerischen Rechnungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein vielseitig einsetzbarer Parallelcode implementiert, mit dem Dynamik- und *Optimal Control*-Rechnungen sowohl im adiabatischen als auch im diabatischen Bild möglich sind.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>1 Ultraschnelle molekulare Quantendynamik</b>	<b>11</b>
1.1 Dynamik jenseits der Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	12
1.2 Konische Durchschneidungen . . . . .	15
1.2.1 Kreuzungsbedingungen . . . . .	15
1.2.2 Diabatische und adiabatische Beschreibung . . . . .	17
1.2.3 Konische Durchschneidungen und geometrische Phasen . . . . .	19
1.3 Quantenchemie . . . . .	21
1.3.1 Woodward-Hoffmann-Modell . . . . .	22
1.3.2 Ab initio Berechnungen . . . . .	24
1.4 Numerische Methoden für die Quantendynamik . . . . .	27
1.4.1 Propagatoren . . . . .	27
1.4.2 Berechnung der Wirkung des Hamiltonoperators . . . . .	28
1.4.3 Implementierung . . . . .	29
<b>2 Quantendynamik durch mehrere konische Schnitte</b>	<b>31</b>
2.1 Die Ringöffnungsreaktion von Cyclohexadien . . . . .	32
2.2 Reduziertes Modell . . . . .	33
2.2.1 Reaktive Koordinaten . . . . .	33
2.2.2 Reduzierter Hamiltonoperator . . . . .	34
2.3 Quantenchemische Rechnungen für Cyclohexadien . . . . .	37
2.3.1 Potentialflächen . . . . .	38
2.3.2 Nicht-adiabatische Kopplungen . . . . .	41
2.4 Quantendynamik auf der $S_1$ -Fläche . . . . .	45
2.4.1 Anfangsbedingungen . . . . .	46
2.4.2 Wellenpaketdynamik . . . . .	47
2.5 Quantendynamik mit gekoppelten Flächen . . . . .	51
2.5.1 Hermitizität des Hamiltonoperators . . . . .	51
2.5.2 Gekoppelte Wellenpaketdynamik . . . . .	53
2.6 Résumé . . . . .	57
<b>3 Laserinduzierte Stoßdynamik an einem konischen Schnitt</b>	<b>59</b>
3.1 Koordinaten und Hamiltonoperator für den Na-H <sub>2</sub> -Stoßkomplex . . . . .	60
3.2 Potentialflächen und Kopplungen . . . . .	61
3.3 Kontrollkonzepte . . . . .	61

3.4	Dynamik des Stoßprozesses . . . . .	64
3.4.1	Anfangsbedingungen . . . . .	64
3.4.2	Wellenpaketdynamik . . . . .	64
3.5	Résumé . . . . .	67
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>69</b>
	<b>A Interpolation</b>	<b>71</b>
	<b>B Produktregel für den Differentialoperator auf einem endlichen Gitter</b>	<b>74</b>
	<b>Literatur</b>	<b>77</b>

# Einleitung

Ultraschnelle Reaktionen spielen eine zentrale Rolle in vielen Bereichen der Photophysik, Photochemie und Photobiologie. Sie treten in der Natur daher an vielen Stellen auf, zum Beispiel beim Primärschritt des Sehprozesses (Photoisomerisierung von Retinal in Rhodopsin), bei der Photosynthese oder bei der Synthese von Vitamin D.

Als ultraschnell bezeichnet man dabei Reaktionen, wenn sie auf der Femtosekunden-Zeitskala ablaufen. In diesem Fall entspricht die Verweildauer im angeregten Zustand in etwa der Zeitdauer nur einiger Vibrationen, es handelt sich daher um die kürzeste mögliche Zeitskala für chemische Reaktionen.

Besonderes Interesse erwecken solch ultraschnelle photoinduzierte Prozesse seit den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts. Dies liegt zu einem großen Teil an den Fortschritten bei der Erzeugung kurzer Pulse; zu dieser Zeit erlaubte die Entwicklung von ps- bzw. fs-Lasern erstmals die Beobachtung ultraschneller Reaktionen in Echtzeit. Für die ersten Experimente in diesem heute Femtochemie genannten Gebiet erhielt A. Zewail 1999 den Chemie-Nobelpreis [122].

Zur gleichen Zeit verlief auch die Entwicklung im Bereich der Großrechner rasant, sodass immer mehr Rechenzeit zur Verfügung stand. Dies ermöglichte semiklassische und quantenmechanische Untersuchungen ultraschneller Prozesse. Als Voraussetzung für Dynamikrechnungen nimmt die Quantenchemie dabei eine bedeutende Stellung ein. Die auch auf diesem Gebiet stürmisch verlaufende Entwicklung schlägt sich im Chemie-Nobelpreis von 1998 nieder, den W. Kohn und J. Pople für ihre Arbeiten im Bereich der Dichtefunktionaltheorie bzw. der ab initio Berechnung der elektronischen Eigenschaften von Molekülen erhielten.

Damit eröffneten sich sowohl theoretisch als auch experimentell neue Forschungsmöglichkeiten, die zu einem mikroskopischen Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen führen sollen. Sehr schnell war klar, dass die ultraschnelle Zeitskala vieler Prozesse nicht mit den konventionellen Konzepten zu erklären war. Als charakteristischer Reaktionsmechanismus rückten daher die so genannten *konischen Durchschneidungen* – das sind Entartungspunkte der Energieflächen verschiedener elektronischer Zustände – in den Mittelpunkt des Interesses. Sowohl theoretisch [14, 27, 64] als auch experimentell [43, 89, 109] konnte gezeigt werden, dass an vielen ultraschnellen photoinduzierten Prozessen tatsächlich solche konischen Schnitte beteiligt sind. An diesen treten starke nicht-adiabatische Kopplungen zwischen Kern- und Elektronenbewegung auf, die einen strahlungslosen Übergang zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen ermöglichen.

Auf der theoretischen Seite existieren neben semiklassischen Beschreibungen in der Zwischenzeit diverse Arbeiten, die sich mit der quantenmechanischen Beschreibung der Dynamik in der Umgebung von konischen Durchschneidungen beschäftigen [74, 76, 102, 27, 17, 31, 52]. Darunter befinden sich Untersuchungen an Modellsystemen, die lediglich zwei bis drei Freiheitsgrade umfassen, und auf einen Einblick in die fundamentalen Prinzipien zielen [32, 33, 34]. Andere

Gruppen befassen sich mit der Simulation realer Moleküle, wobei meist eine Normalmodenentwicklung herangezogen wird [101, 117, 118].

Im Gegensatz dazu sollen in der vorliegenden Arbeit reaktive molekulare Systeme ohne Beschränkung auf eine harmonische Beschreibung quantenmechanisch untersucht werden. Als ein wichtiger Prototyp wird in Kapitel 2 die photoinduzierte Ringöffnung von Cyclohexadien (CHD) untersucht. Für dieses hochdimensionale System wird zunächst ein reduziertes Modell erarbeitet, das alle auf der fs-Zeitskala relevanten Freiheitsgrade beschreibt.

Fast allen Arbeiten im Bereich der quantenmechanischen Untersuchung der Dynamik unter dem Einfluss von nicht-adiabatischen Kopplungen liegt eine Transformation in die so genannte *diabatische Basis* zugrunde. Dagegen wird in dieser Arbeit eine adiabatische Beschreibung unter Verwendung realistischer ab initio Potentiale und Kopplungen vorgestellt. Mit dieser ist es erstmals möglich, sowohl die Entwicklung zu den Entartungspunkten hin über einen größeren Bereich zu verfolgen als auch den Durchgang durch mehrere konische Durchschneidungen zu untersuchen.

Bei dem in Kapitel 3 im Mittelpunkt stehenden Na-H<sub>2</sub>-Stoßprozess handelt es sich hingegen um ein lediglich dreidimensionales Problem, bei dem nur ein konischer Schnitt beteiligt ist. Es kann daher unter Verwendung des üblichen diabatischen Bildes untersucht werden. Darüber hinaus werden an diesem Beispiel Möglichkeiten der kohärenten Kontrolle ultraschneller Prozesse vorgestellt.



## Veröffentlichungen

In Zusammenhang mit dieser Dissertation sind folgende Publikationen entstanden:

- Angelika Hofmann and Regina de Vivie-Riedle:  
*Quantum dynamics of photoexcited cyclohexadiene introducing reactive coordinates*,  
J. Chem. Phys. **112**, 5054-5059 (2000)
- Angelika Hofmann, Lukas Kurtz and Regina de Vivie-Riedle:  
*Interaction of electronic structure and nuclear dynamics on the  $S_1$  reaction surface for the ringopening of cyclohexadiene*,  
Appl. Phys. B **71**, 391-396 (2000)
- Angelika Hofmann and Regina de Vivie-Riedle:  
*Conical intersections as forking points in an ultrafast photoinduced chemical reaction*,  
J. Inf. Recording **25**, 397-403 (2000)
- Regina de Vivie-Riedle, Lukas Kurtz, Angelika Hofmann, and Karsten Sundermann:  
*Passive and active control of photochemical processes*,  
J. Inf. Recording **25**, 175-182 (2000)
- Regina de Vivie-Riedle, Lukas Kurtz and Angelika Hofmann:  
*Coherent Control for Ultrafast Photochemical Reactions*,  
Pure Appl. Chem. **73**, 525-528 (2001)
- Lukas Kurtz, Angelika Hofmann and Regina de Vivie-Riedle:  
*Groundstate normal mode analysis: Linking excited state dynamics and experimental observables*,  
J. Chem. Phys. **114**, 6151-6159 (2001)
- Angelika Hofmann and Regina de Vivie-Riedle:  
*Adiabatic approach for ultrafast quantum dynamics mediated by simultaneously active conical intersections*,  
eingereicht bei Chem. Phys. Lett.



# 1

## Ultraschnelle molekulare Quantendynamik

Die erste Echtzeitbeobachtung der Dynamik ultraschneller chemischer Reaktionen, im konkreten Fall handelte es sich um den Bruch von Bindungen in zwei- und dreiatomigen Molekülen, gelang 1987/88 mit Hilfe der Femtosekunden-Laserspektroskopie in der Gruppe um Zewail [22] (vgl. auch den aus dem Nobel-Vortrag entstandenen Übersichtsartikel [122]). Daraufhin setzte eine rasante experimentelle Entwicklung auf diesem heute Femtochemie genannten Gebiet ein, die von Anfang an durch theoretische Arbeiten ergänzt wurde (ausführlichst dokumentiert in [77]).

Bei ultraschnellen photoinduzierten Prozessen in Molekülen handelt es sich in der Regel um sehr komplexe Vorgänge. Die Tatsache, dass sie auf der fs-Zeitskala ablaufen können, deutet auf die Beteiligung sehr starker intramolekularer (nicht-Born-Oppenheimer-) Kopplungen hin. Daher sind störungstheoretische Ansätze zur Beschreibung nicht geeignet. Andererseits kann man jedoch davon ausgehen, dass auf dieser kurzen Zeitskala selbst bei großen Molekülen nur einige wenige Freiheitsgrade aktiv beteiligt sind. Alle anderen hingegen sind nur deutlich schwächer angekoppelt und gewinnen somit erst zu späteren Zeiten an Bedeutung. Das ermöglicht eine Konzentration auf wenige (re-)aktive Koordinaten, für die ein realistischer, quantenmechanischer Ansatz gemacht werden soll.

Die ersten Simulationen im Bereich der Femtosekunden-Dynamik waren auf zweiatomige Moleküle beschränkt, sie erfolgten meist im zeitlichen Zusammenhang mit den entsprechenden Experimenten. So wurde unter anderem die Prädissoziation von NaI untersucht (ursprüngliches Zewail-Experiment), die kohärente Schwingungsdynamik von Na<sub>2</sub> und I<sub>2</sub> sowie die Photodissoziation von ICN (siehe z.B. [122]). Zwischenzeitlich wurde eine Reihe von experimentellen Studien durchgeführt, die sich mit Reaktionen von größeren Molekülen beschäftigen [42, 44, 45, 88, 110, 89, 2, 120, 123, 122, 94, 72, 124, 73].

Um die Reaktionsdynamik theoretisch verfolgen zu können, müssen die relevanten Potentialflächen vorliegen. Die Bestimmung derselben ist daher eine wesentliche Aufgabe, bei der man allerdings für größere Moleküle schnell an die Grenzen des derzeit Berechenbaren kommen kann (siehe Abschnitt 1.3). Noch anspruchsvoller wird die Aufgabe, wenn starke nicht-Born-Oppenheimer-Kopplungen berücksichtigt werden müssen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn so genannte *konische Durchschneidungen* beteiligt sind. Dabei handelt es sich um Entartungspunkte (bzw. -hyperflächen) der adiabatischen Potentialflächen verschiedener elektronischer Zustände, deren Bedeutung in den letzten Jahren zunehmend zur Kenntnis genommen

wird [14, 95, 12, 65]. Auf ihnen liegt in dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk; in diesem Fall werden für die theoretische Beschreibung *zwei* Potentialflächen samt der Kopplung zwischen ihnen benötigt. Dies verkompliziert den Sachverhalt erheblich, sodass solche Rechnungen bisher eher selten für mittelgroße bis große Moleküle durchgeführt wurden. Dreiatomige Moleküle wie z.B.  $\text{Na}_3$  [99, 100, 93] wurden dagegen ausgiebig untersucht (zur Theorie photoinduzierter Dynamik kleiner Moleküle vgl. die Monographie [98]).

Mit größeren Molekülen beschäftigten sich insbesondere die Gruppen um Domcke, Köppel und Cederbaum, so z.B. mit der internen Konversion in Benzol oder der ultraschnellen Dynamik in Pyrazin [119, 117]. Bei all diesen Systemen spielen konische Durchschneidungen eine große Rolle. Die Untersuchungen wurden mittels Wellenpaket-Propagation in der so genannten *diabatischen Darstellung* durchgeführt, um die theoretische Beschreibung der konischen Durchschneidungen zu vereinfachen (vgl. Abschnitt 1.2.2).

Daneben setzen viele Arbeiten als Alternative verschiedene semiklassische Ansätze (wie z.B. *surface hopping*) ein [54, 83, 85, 7, 18, 108, 52, 63, 51, 107, 19]; einige wenige Arbeiten gibt es im Bereich der ab initio Molekulardynamik [79, 10, 9]. Darüber hinaus existiert eine Reihe theoretischer Arbeiten, die reine Modellsysteme teils quantenmechanisch, teils semiklassisch untersuchen [29, 96, 30, 31, 33, 34].

Ein Großteil der vorliegenden Arbeit (Kapitel 2) beschäftigt sich mit der quantenmechanischen Beschreibung eines hochdimensionalen Systems, wobei die Wellenpaketdynamik unter Verwendung realistischer ab initio Potentiale untersucht werden soll. Im Gegensatz zu klassischen Trajektorienrechnungen, bei denen der Rechenaufwand linear von der Anzahl der Freiheitsgrade abhängt, steigt er für zeitabhängige Wellenpaket-Propagationen exponentiell an. Daher werden in der Regel interne Koordinaten verwendet, bei denen Translations- und Rotationsfreiheitsgrade des gesamten Moleküls absepariert wurden. Dadurch reduziert sich zwar die Anzahl der Dimensionen, es ergibt sich aber möglicherweise ein komplizierter kinetischer Hamiltonoperator. Die nötige Transformation ist im Prinzip einfach, kann in der Praxis aber recht mühsam sein (vgl. Abschnitt 2.2.2).

## 1.1 Dynamik jenseits der Born-Oppenheimer-Näherung

Um die Quantendynamik von Molekülen zu untersuchen, muss die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial_t\Psi(t) = H\Psi(t) \quad (1.1)$$

im Allgemeinen numerisch gelöst werden. Für ein molekulares System setzt sich der Hamilton-Operator (ohne Spin-Anteil)

$$H = T_{\text{nuc}} + \underbrace{T_{\text{el}} + \tilde{V}(\mathbf{x}_{\text{el}}, \mathbf{x}_{\text{nuc}})}_{H_{\text{el}}} \quad (1.2)$$

aus dem kinetischen Anteil der Kerne  $T_{\text{nuc}}$ , demjenigen der Elektronen  $T_{\text{el}}$  sowie dem potentiellen Anteil (Coulomb-Wechselwirkung)

$$\tilde{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{x_{ij}} \quad (1.3)$$

zusammen. Dabei bezeichnet  $x_{ij}$  den Abstand zwischen Teilchen  $i$  und  $j$  mit den Ladungen  $q_{i,j}$ .

In der Molekülphysik wird üblicherweise die Born-Oppenheimer-Näherung verwendet, der die Vorstellung zugrundeliegt, dass die schnellen Elektronen der Bewegung der sehr viel schwereren und daher langsameren Kerne instantan folgen. Dadurch können Kern- und Elektronenbewegung getrennt werden; die Kernkoordinaten stellen für letztere lediglich Parameter dar.

Diese Überlegungen legen eine Entwicklung der Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  in der Form

$$\Psi(\mathbf{x}_{\text{el}}, \mathbf{x}_{\text{nuc}}) = \sum_k \psi_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) \Phi_k(\mathbf{x}_{\text{el}}; \mathbf{x}_{\text{nuc}}) \quad (1.4)$$

nahe, wobei  $\psi_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}})$  den Kernanteil darstellt und  $\Phi_k(\mathbf{x}_{\text{el}}; \mathbf{x}_{\text{nuc}})$  den nur parametrisch von den Kernkoordinaten  $\mathbf{x}_{\text{nuc}}$  abhängenden elektronischen Anteil. Wendet man den Hamiltonoperator (1.2) auf diese Wellenfunktion an, so ergibt sich

$$H\Psi = \sum_k \left\{ \Phi_k T_{\text{nuc}} \psi_k + \Phi_k K \psi_k + \psi_k T_{\text{el}} \Phi_k + \tilde{V} \psi_k \Phi_k \right\} \quad (1.5)$$

$$= \sum_k \left\{ \Phi_k (T_{\text{nuc}} + K) \psi_k + \psi_k (T_{\text{el}} + \tilde{V}) \Phi_k \right\}. \quad (1.6)$$

Dabei stellt  $K$  die durch die Wirkung von  $T_{\text{nuc}}$  auf  $\Phi_k$  entstehenden Kopplungsterme zwischen der elektronischen und der Kernbewegung dar (vgl. Gl. (1.11)).

An dieser Stelle erweist es sich als günstig, als Basis  $\Phi_k$  die Eigenzustände der so genannten *elektronischen Schrödingergleichung*

$$(T_{\text{el}} + \tilde{V}(\mathbf{x}_{\text{el}}; \mathbf{x}_{\text{nuc}})) \Phi_k(\mathbf{x}_{\text{el}}; \mathbf{x}_{\text{nuc}}) = V_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) \Phi_k(\mathbf{x}_{\text{el}}; \mathbf{x}_{\text{nuc}}). \quad (1.7)$$

zu wählen. Letztere kann durch kommerzielle quantenchemische Programme näherungsweise gelöst werden (vgl. Abschnitt 1.3), die zugehörigen Eigenwerte  $V_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}})$  werden als *Potentialflächen* des elektronischen Zustandes  $k$  bezeichnet.

Mit dieser (zeitunabhängigen) Basiswahl reduziert sich Gl. (1.1) auf die *nukleare Schrödingergleichung*

$$i\hbar \partial_t \psi(\mathbf{x}_{\text{nuc}}, t) = \{T_{\text{nuc}} + V(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) + K(\mathbf{x}_{\text{nuc}})\} \psi(\mathbf{x}_{\text{nuc}}, t). \quad (1.8)$$

Die so genannte *nicht-adiabatische Korrektur*  $K$  ist dabei vernachlässigbar, falls die elektronischen Zustände energetisch deutlich getrennt (d.h. weiter voneinander entfernt als der Abstand zwischen den vibronischen Niveaus) sind, in diesem Fall handelt es sich um die übliche Born-Oppenheimer-Näherung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun allerdings mit Entartungspunkten zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen, so genannten *konischen Durchschneidungen*. In diesem Fall bricht die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen, d.h. die nicht-adiabatischen Korrekturen sind keineswegs vernachlässigbar, sondern spielen eine wesentliche Rolle, sie können sogar divergieren.

Die Entwicklung in Born-Oppenheimer-Eigenzustände ist jedoch weiterhin von Vorteil. Die zusätzlich benötigte Kopplung  $K$  soll im folgenden hergeleitet werden.

Mit dem kinetischen Operator für die Kerne (im weiteren Verlauf werden atomare Einheiten verwendet)<sup>1</sup>

$$T_{\text{nuc}} = - \sum_i \frac{1}{2m_i} \partial_{x_i}^2 \quad (1.9)$$

erhält man aus Gl. (1.2)

$$\begin{aligned} H\Psi &= (T_{\text{nuc}} + H_{\text{el}}) \sum_l \psi_l \Phi_l \\ &= - \sum_{l,i} \frac{1}{2m_i} \partial_{x_i} (\Phi_l \partial_{x_i} \psi_l + \psi_l \partial_{x_i} \Phi_l) + \sum_l \psi_l H_{\text{el}} \Phi_l \\ &= - \sum_{l,i} \frac{1}{2m_i} (2\partial_{x_i} \psi_l \partial_{x_i} \Phi_l + \Phi_l \partial_{x_i}^2 \psi_l + \psi_l \partial_{x_i}^2 \Phi_l) + \sum_l V_l \psi_l \Phi_l \\ &= \sum_l \Phi_l (T_{\text{nuc}} + V_l) \psi_l - \sum_{l,i} \frac{1}{2m_i} (2\partial_{x_i} \psi_l \partial_{x_i} \Phi_l + \psi_l \partial_{x_i}^2 \Phi_l). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Multiplikation<sup>2</sup> mit  $\langle \Phi_k |$  führt dann unter Berücksichtigung der Orthogonalität der Born-Oppenheimer-Zustände  $\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl}$  zu einer zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für die Kernwellenfunktionen der Form

$$i\partial_t \psi_k = (T_{\text{nuc}} + V_k) \psi_k - \sum_{l,i} \frac{1}{m_i} \left( f_{kl}^{(i)} \partial_{x_i} + \frac{1}{2} g_{kl}^{(i)} \right) \psi_l \quad (1.11)$$

mit den nicht-adiabatischen Kopplungselementen

$$f_{kl}^{(i)} = \langle \Phi_k | \partial_{x_i} \Phi_l \rangle, \quad (1.12)$$

$$g_{kl}^{(i)} = \langle \Phi_k | \partial_{x_i}^2 \Phi_l \rangle. \quad (1.13)$$

Für diese gilt

$$\begin{aligned} 0 &= \partial_{x_i} \langle \Phi_k | \Phi_l \rangle \\ &= \langle \Phi_l | \partial_{x_i} \Phi_k \rangle^* + \langle \Phi_k | \partial_{x_i} \Phi_l \rangle \\ \Rightarrow \left( f_{lk}^{(i)} \right)^* &= -f_{kl}^{(i)} \end{aligned} \quad (1.14)$$

bzw. für reell gewählte Wellenfunktionen

$$f_{lk}^{(i)} = -f_{kl}^{(i)}, \quad (1.15)$$

$$f_{kk}^{(i)} = 0. \quad (1.16)$$

Darüber hinaus wird folgende Zerlegung [60] benötigt werden:

$$g_{kl}^{(i)} = \partial_{x_i} f_{kl}^{(i)} - h_{kl}^{(i)}, \quad (1.17)$$

$$h_{kl}^{(i)} = \langle \partial_{x_i} \Phi_k | \partial_{x_i} \Phi_l \rangle. \quad (1.18)$$

---

<sup>1</sup>  $\partial_{x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}$

<sup>2</sup> Parallel zur Formulierung in Wellenfunktionen  $\Phi_k(\mathbf{x}_{\text{el}})$  wird in dieser Arbeit auch der Bra-Ket-Formalismus eingesetzt, im Folgenden wird die jeweils „lesbarste“ Schreibweise verwendet.

## 1.2 Konische Durchschneidungen

Als konische Durchschneidungen bezeichnet man – wie schon angedeutet – Entartungspunkte der Energieeigenwerte verschiedener elektronischer Zustände. Dabei kommt es zu einer starken Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung, die als nicht-adiabatische Kopplung bezeichnet wird (vgl. Abschnitt 1.1). Auf diese Weise wird ein strahlungsloser Übergang zwischen den Zuständen auf der Femtosekunden-Zeitskala ermöglicht, weshalb konische Durchschneidungen bei vielen ultraschnellen photoinduzierten Prozessen eine wesentliche Rolle spielen.

Obwohl sich schon Ende der zwanziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts Hund [59], von Neumann und Wigner [112] sowie kurz darauf dann Teller [106] mit solchen Entartungspunkten, den Bedingungen für ihre Existenz sowie der Kopplungsstärke beschäftigt haben, wurde ihre Bedeutung lange verkannt. Man hielt sie für theoretisch mögliche, in der Praxis allerdings selten bedeutsame Sonderfälle, die womöglich noch in energetisch schwer zugänglichen Bereichen liegen.

Es dauerte etwa bis in die Mitte der 80er Jahre, bis sie ein breiteres Interesse erwecken sollten. Ausgelöst wurde dies zum einen durch die rasante Entwicklung im Bereich der Erzeugung kurzer Pulse, die erst die experimentellen Möglichkeiten für eine zeitaufgelöste Beobachtung ultraschneller Prozesse geschaffen hat. Dabei zeigte sich, dass die Geschwindigkeit vieler Reaktionen mit den konventionellen Konzepten (Fermis Goldene Regel, Landau-Zener-Modell) nicht erklärt werden kann. Zum anderen erlaubte die ebenfalls rasant voranschreitende Vervielfachung der verfügbaren Rechenleistung die quantenchemische Berechnung auch etwas größerer Systeme. So ist es der Gruppe um Olivucci, Bernardi und Robb gelungen, in vielen Molekülen konische Durchschneidungen zu finden und zu charakterisieren [12, 91, 13, 14]. Insgesamt hat diese Entwicklung dazu geführt, dass solche Entartungspunkte heute nicht mehr als exotische Sonderfälle, sondern vielmehr als ein wesentliches Konzept im Zusammenhang mit ultraschnellen Reaktionen gelten.

### 1.2.1 Kreuzungsbedingungen

Bereits 1927 ist Hund [59] der Frage nachgegangen, ob Kreuzungspunkte zwischen Potentialen auftreten können und kam zu dem Schluss, dass eine Entartung im Allgemeinen nicht erwartet werden kann, wenn nur ein variierbarer Parameter zur Verfügung steht. Von Neumann und Wigner lieferten dann 1929 [112] den mathematischen Beweis, dass für eine Entartung zweier Zustände in der Regel drei Parameter nötig sind, für den Fall reeller elektronischer Wellenfunktionen genügen zwei. Um andauernde Unklarheiten bezüglich dieser Frage zu klären, wählte Teller 1937 [106] einen direkteren, „physikalischeren“ Weg, um dies zu zeigen:

Für mehratomige Moleküle mit  $N$  Atomen verbleiben nach Abseparation der Schwerpunktkoordinaten noch  $F = 3N - 6$  Freiheitsgrade, von denen die Potentialflächen abhängen. Man betrachte nun ein System mit internen Kernkoordinaten  $\mathbf{x}_{\text{nuc}}$ , für das bis auf zwei alle elektronischen Eigenfunktionen  $\Phi_3, \Phi_4, \dots$  bereits bekannt seien. Im verbliebenen Unterraum können nun zwei Wellenfunktionen  $\phi_{1,2}$  so gewählt werden, dass sie mit den bereits gefundenen Lösungen eine vollständige orthonormale Basis bilden. Die beiden noch unbekannten Eigenwerte  $E_1$  und  $E_2$  müssen Eigenwerte der Matrix

$$H = \begin{pmatrix} H_{11}(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) & H_{12}(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) \\ H_{21}(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) & H_{22}(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

mit

$$H_{kl} = \langle \phi_k | H | \phi_l \rangle \quad (1.20)$$

sein und die zugehörigen Eigenfunktionen  $\Phi_{1,2}$  können als Linearkombinationen von  $\phi_{1,2}$  dargestellt werden. Die Bestimmungsgleichung

$$\det H = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.21)$$

führt zu den Eigenwerten

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta H}{2}\right)^2 + H_{21}H_{12}} \quad (1.22)$$

mit  $\Delta H = H_{11} - H_{22}$ .

Sollen die beiden Zustände nun entartet sein, d.h. soll  $E_1 = E_2$  gelten, so muss die Wurzel verschwinden, was

$$\begin{aligned} \Delta H(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) &= 0 \\ \text{und } H_{12}(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) &= 0 \end{aligned} \quad (1.23)$$

erfordert. Für die Existenz einer konischen Durchschneidung müssen also an einem Punkt im Koordinatenraum die Bedingungen (1.23) gleichzeitig erfüllt sein. Dabei handelt es sich im komplexen Fall um drei Bedingungen ( $\Delta H$ ,  $\text{Re}(H_{12})$  sowie  $\text{Im}(H_{12})$  müssen verschwinden), für reelle elektronische Wellenfunktionen – wie sie üblicherweise in der Molekülphysik und auch im Folgenden betrachtet werden – verbleiben zwei Forderungen.

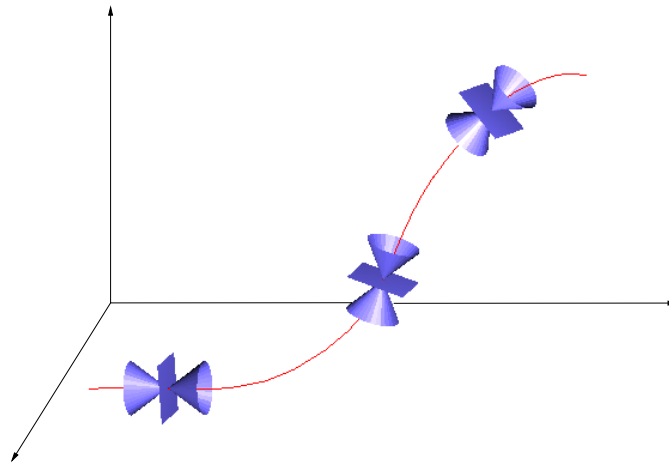
Damit wird der Entartungsraum bei einem System mit  $F$  Freiheitsgraden im Allgemeinen  $(F-2)$ -dimensional sein. Ausnahmen sind insbesondere bei verschiedener Symmetrie der beiden Zustände zu erwarten, in diesem Fall verschwindet das Nebendiagonalelement aus Symmetriegründen und es verbleibt lediglich eine Bedingung und damit ein  $(F-1)$ -dimensionaler Entartungsraum.

Aus der Anzahl der Bedingungen ergibt sich für zweiatomige Moleküle bei gleicher Symmetrie der Zustände (sodass im Allgemeinen  $H_{12} \neq 0$  gilt) die wohlbekannte *non crossing rule*, da mit einem Freiheitsgrad in der Regel nicht beide Bedingungen erfüllt werden können. Gleichzeitig ist an dieser Stelle offensichtlich, dass diese „Regel“ für mehratomige Moleküle keinerlei Bedeutung hat.

Durch die beiden Bedingungen (1.23) werden zwei Richtungen senkrecht zum  $(F-2)$ -dimensionalen Entartungsraum ausgezeichnet, die den so genannten Verzweigungsraum aufspannen. Trägt man die Energie der beiden Zustände über diesem auf, so ergeben die beiden Potentialflächen in unmittelbarer Umgebung des Entartungspunktes in linearer Näherung einen Doppelkegel (vgl. Abb. 1.1). Von dieser Anschauung rührt der Name *konische Durchschneidung* her.

Allen Ansätzen zur theoretischen Untersuchung der Dynamik unter Beteiligung von konischen Durchschneidungen in komplexeren Systemen liegt die Annahme zugrunde, dass zur Beschreibung der Vorgänge auf der fs-Zeitskala nur einige wenige Freiheitsgrade nötig sind. Dabei geht man davon aus, dass durch die starke nicht-adiabatische Kopplung zwischen den (wenigen) relevanten Koordinaten ultraschnelle Prozesse ermöglicht werden, während die Ankopplung an





**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung des eindimensionalen Entartungsraumes (also einer Schnittlinie) im dreidimensionalen Raum. An drei Stellen ist exemplarisch der näherungsweise doppelkonische Verlauf der Energie im jeweiligen Verzweigungsraum angedeutet.

die restlichen Moden deutlich schwächer ist und diese daher erst auf längeren Zeitskalen eine Rolle spielen können.

Für die Beschreibung größerer Moleküle ist daher eine geschickte Koordinatenwahl wesentlich, sie muss zum einen alle auf der fs-Zeitskala aktiven Moden<sup>3</sup> umfassen und soll andererseits eine möglichst niedrigdimensionale Darstellung ermöglichen, in der der Laplace-Operator im kinetischen Hamiltonoperator eine nicht zu komplizierte Form hat (vgl. Kapitel 2.2.1).

### 1.2.2 Diabatische und adiabatische Beschreibung

In der direkten Umgebung konischer Durchschneidungen sind die nichtadiabatischen Koppelungselemente in der Regel stark lokalisiert und sehr groß, sie können sogar singulär sein. Dies bedingt meist numerische Probleme und erfordert dementsprechend einen erheblichen Aufwand.

Um derartige Probleme zu umgehen, wird häufig eine alternative Entwicklung der Wellenfunktion nach so genannten *diabatischen* Zuständen eingesetzt. Diese sind definiert durch die Forderung, dass die Ableitungskopplungen bezüglich der diabatischen Basis verschwinden sollen:

$$\langle \Phi_n^{\text{diab}} | \partial_{x_j} \Phi_m^{\text{diab}} \rangle \stackrel{!}{=} 0, \quad (1.24)$$

was folgende Bedingung impliziert

$$\partial_{x_j} f^{(i)} - \partial_{x_i} f^{(j)} = [f^{(i)}, f^{(j)}], \quad (1.25)$$

<sup>3</sup>Mit Moden sind in dieser Arbeit nicht Normalmoden gemeint, sondern ganz allgemein Freiheitsgrade der Bewegung.

wobei mit  $f^{(i)}$  die Matrix der nicht-adiabatischen Kopplungselemente  $\left(f_{kl}^{(i)}\right)$  bezeichnet wird. Man kann nun aber zeigen [62, 81], dass eine solche diabatische Basis nicht nur nicht eindeutig definiert ist, sondern darüber hinaus, dass die zugrundeliegende Forderung für einen endlichen Unterraum im Allgemeinen gar nicht exakt erfüllt werden kann. Dies ist lediglich für den (hier nicht interessierenden) Fall nur eines einzigen Freiheitsgrades möglich – oder eben für eine *vollständige* elektronische Basis, was für konkrete Berechnungen ebenfalls unrealistisch ist. Aus diesem Grund wird in der Regel mit quasi-diabatischen Basen gearbeitet; für die näherungsweise Diabatisierung gibt es dabei zwei verschiedene Zugänge. Zum einen können als Ausgangspunkt die adiabatischen Kopplungen dienen, was natürlich deren ab initio Berechnung erfordert. Zum anderen kann man eine direkte Bestimmung versuchen, indem man fordert, dass bestimmte elektronische Eigenschaften nur sanft variieren dürfen [27].

Im Spezialfall einer konischen Durchschneidung zwischen zwei Zuständen existiert ein weiteres Verfahren zur Bestimmung quasi-diabatischer Basen. In diesem Fall kann nämlich die Transformation zwischen dem adiabatischen und dem diabatischen Bild durch eine Rotationsmatrix

$$X(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \cos \theta(\mathbf{x}) & \sin \theta(\mathbf{x}) \\ -\sin \theta(\mathbf{x}) & \cos \theta(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

mit dem ortsabhängigen Mischungswinkel

$$\theta(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{2H_{12}^{\text{diab}}(\mathbf{x})}{H_{22}^{\text{diab}}(\mathbf{x}) - H_{11}^{\text{diab}}(\mathbf{x})} \right) \quad (1.27)$$

repräsentiert werden. Darüber hinaus können in der direkten Umgebung des Entartungspunktes die Matrixelemente  $H_{kl}^{\text{diab}}$  des Hamiltonoperators in der diabatischen Basis Taylor-entwickelt werden. Auf diese Weise kann dann der Mischungswinkel bestimmt werden, was allerdings eine sehr genaue Kenntnis der Potentialflächen im Bereich der konischen Durchschneidung erfordert.

Fast alle quantenmechanischen Rechnungen in der Umgebung konischer Schnitte werden im diabatischen Bild durchgeführt, vgl. z.B. [27] und Zitate darin. Auch die bereits in der Einleitung zu Kapitel 1 genannten Gruppen um Domcke, Köppel und Cederbaum verwenden – im Gegensatz zu den in Kapitel 2 vorzustellenden Untersuchungen – standardmäßig eine solche Darstellung. Darüber hinaus werden dort die diabatischen Potentialflächen meist nach Normalmoden Taylor-entwickelt (*vibronic coupling model*), da lediglich kleine Auslenkungen betrachtet werden (konische Durchschneidungen in der Nähe der Franck-Condon-Gegend). Für Photoisomerisierungen wird ein ähnliches Modell mit einer zusätzlichen Torsionsmode großer Auslenkung verwendet [101].

In [87] werden Vor- und Nachteile der diabatischen und adiabatischen Repräsentation gegenübergestellt und die Verwendung einer adiabatischen Darstellung vorgeschlagen. Bislang existieren jedoch neben einer erst kürzlich erschienen Studie eines Modellsystems [121] lediglich molekulardynamische Rechnungen unter Verwendung des *multiple spawning approach* [80]. Bei dieser Methode wird die Wellenfunktion durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen dargestellt, die sich entlang klassischer Trajektorien entwickeln. Im Bereich nicht-adiabatischer Kopplungen wird diese Basis dann jeweils erweitert.

Mehrdimensionale quantenmechanische Studien im adiabatischen Bild für die Dynamik unter dem Einfluss konischer Durchschneidungen in einem realen, mehratomigen Molekül finden sich bislang nicht in der Literatur. Entsprechende Rechnungen mittels Wellenpaketpropagationen wurden erstmals im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, sie werden in Kapitel 2 vorgestellt.

Dort soll auch die Verwendung der adiabatischen Beschreibung anhand des konkreten Beispiels motiviert werden.

### 1.2.3 Konische Durchschneidungen und geometrische Phasen

Im Zusammenhang mit konischen Durchschneidungen wird oft der Begriff der *geometrischen* oder *Berry-Phase* genannt. Dabei stößt man in der Literatur häufig auf die Behauptung, dass die Umkreisung einer konischen Durchschneidung zwangsläufig einen Phasensprung von  $\pi$  (d.h. einen Vorzeichenwechsel) der adiabatischen elektronischen Wellenfunktion verursache. Diese Aussage ist in dieser Allgemeinheit jedoch nicht haltbar; um konische Durchschneidungen herum *kann* es zwar ein solches Verhalten geben, es *muss* jedoch nicht zwangsläufig vorliegen. Der Argumentation in [4] folgend soll daher hier die genaue Bedingung für das Auftreten eines Phasensprungs dargelegt werden. Zu diesem Zweck wird die Transformation (1.26) von diabatischen Wellenfunktionen ins adiabatische Bild verwendet

$$\begin{pmatrix} \Phi_1^{\text{adiab}} \\ \Phi_2^{\text{adiab}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1^{\text{diab}} \\ \Phi_2^{\text{diab}} \end{pmatrix}. \quad (1.28)$$

Der Winkel  $\theta$  kann durch Diagonalisierung der diabatischen Potentiale und Kopplungen aus  $H^{\text{diab}}$  berechnet werden; es gilt (vgl. Gl. (1.27))

$$\cos 2\theta = \frac{\Delta H^{\text{diab}}}{D} \quad (1.29)$$

$$\sin 2\theta = \frac{H_{12}^{\text{diab}}}{D} \quad (1.30)$$

mit

$$\Delta H^{\text{diab}} = \frac{H_{11}^{\text{diab}} - H_{22}^{\text{diab}}}{2}, \quad (1.31)$$

$$D = \sqrt{(\Delta H^{\text{diab}})^2 + (H_{12}^{\text{diab}})^2}. \quad (1.32)$$

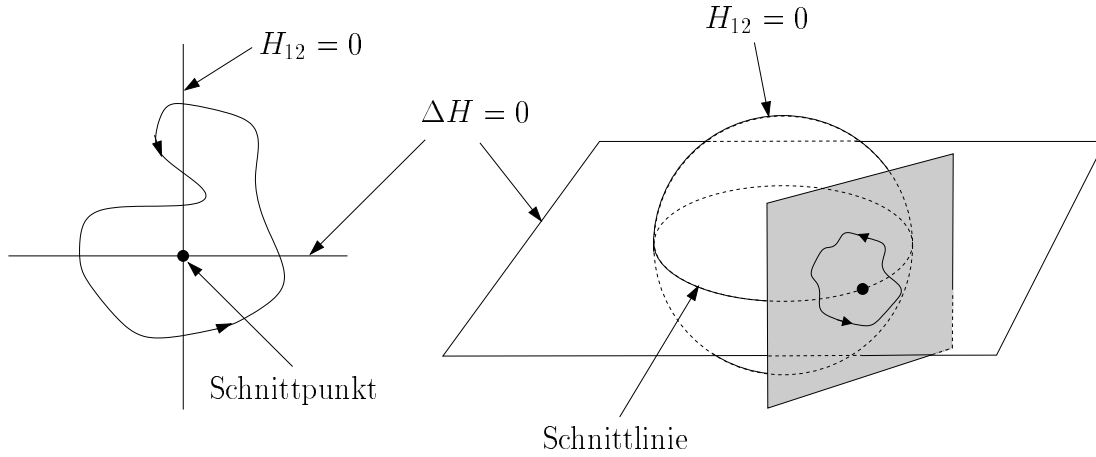
Für reell gewählte elektronische Wellenfunktionen definieren die beiden Entartungsbedingungen  $\Delta H^{\text{diab}} = 0$  und  $H_{12}^{\text{diab}} = 0$  zwei  $(F-1)$ -dimensionale Hyperflächen, deren  $(F-2)$ -dimensionaler Schnitt den Entartungsraum ergibt. Aus den Gl. (1.28), (1.29) und (1.30) ergeben sich nun folgende Aussagen:

- In den beiden durch die Hyperfläche  $\Delta H^{\text{diab}} = 0$  getrennten Teilräumen dominiert jeweils der eine bzw. der andere diabatische Zustand in Gl. (1.28) für die adiabatische Wellenfunktion.
- Bei  $H_{12}^{\text{diab}} = 0$  findet ein Nulldurchgang des jeweils schwächeren diabatischen Koeffizienten statt.

Insgesamt ergibt sich damit folgendes allgemeines Phasentheorem:

Entlang eines geschlossenen Pfades beliebiger Form um eine konische Durchschneidung ändert die adiabatische Wellenfunktion nur dann ihr Vorzeichen, wenn auf jeder Seite von  $\Delta H^{\text{diab}} = 0$  die Hyperfläche  $H_{12}^{\text{diab}} = 0$  ungeradzahlig oft überquert wird.

Diese Bedingung ist im – in der Literatur meist herangezogenen – einfachsten Fall eines nulldimensionalen Entartungsraumes (Schnittpunkt) im zweidimensionalen Koordinatenraum immer erfüllt (vgl. Abb. 1.2, links). Für höherdimensionale Probleme kann hingegen ohne genaue Kenntnis der beiden Hyperflächen  $\Delta H^{\text{diab}} = 0$  und  $H_{12}^{\text{diab}} = 0$  keine Aussage über etwaige Phasen gemacht werden; zur Illustration zeigt Abb. 1.2 (rechts) ein dreidimensionales Beispiel ohne Phasensprung.



**Abbildung 1.2:** Beispiele für geschlossene Pfade um eine konische Durchschneidung. In zwei Dimensionen (links) besteht der Entartungsraum lediglich aus einem Punkt und es tritt ein Phasensprung der adiabatischen Wellenfunktionen auf. Im dreidimensionalen Beispiel (rechts) ergeben die beiden Hyperflächen  $H_{12} = 0$  (Kugel) und  $\Delta H = 0$  (Ebene) als Entartungsraum eine Linie; eine tangentielle Ebene (grau) berührt die Kugel und damit die Schnittlinie in genau einem Punkt. Ein geschlossener Pfad in dieser Ebene um die enthaltene konische Durchschneidung schneidet zwar die Ebene  $\Delta H = 0$  zweimal, die  $H_{12} = 0$ -Kugel hingegen gar nicht und verursacht demnach keinen Phasensprung.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das in Kapitel 2 vorgestellte Modell für die Ringöffnung von CHD nicht wirklich zweidimensional ist. Stattdessen handelt es sich eigentlich um ein 36-dimensionales System, das auf zwei Dimensionen, die *nicht* mit dem Verzweigungsraum identisch sind, projiziert wird. Aus diesem Grund ist völlig unklar, ob in dieser Ebene beim Umrunden der konischen Durchschneidungen ein Phasensprung auftritt.

Bisweilen wird in der Literatur die Frage kontrovers diskutiert, ob zur Berücksichtigung der geometrischen Phase ad hoc ein Vektorpotential in die Schrödinger-Gleichung eingeführt werden müsse. Die entsprechenden Zusammenhänge sollen daher in Anlehnung an [5] hier kurz dargestellt werden.

Zunächst einmal können die nicht-adiabatischen Kopplungsterme selbst als ein solches Vektorpotential aufgefasst werden. Die gekoppelten zeitunabhängigen Born-Oppenheimer-Gleichungen (vgl. Gl. (1.11)) nehmen nämlich unter Verwendung der Zerlegung (1.17) folgende Form an<sup>4</sup>

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2\Psi + \left(V - \frac{1}{2m}f^2 - E\right)\Psi - \frac{1}{2m}(2f\cdot\nabla + \nabla f)\Psi = 0, \quad (1.33)$$

<sup>4</sup>Der Übersichtlichkeit halber sollen alle Massen gleich sein, mit  $f$  wird wiederum die Matrix der Kopplungsvektoren  $f_{kl}$  bezeichnet und es gilt

$$h_{kl} = \langle \nabla \Phi_k | \nabla \Phi_l \rangle = \sum_m \langle \nabla \Phi_k | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \nabla \Phi_l \rangle = \sum_m f_{mk}^* f_{ml} = (f^2)_{kl}.$$

was auch als

$$\frac{1}{2m} (\mathbf{p} - i\mathbf{f})^2 \Psi + (V - E)\Psi = 0 \quad (1.34)$$

geschrieben werden kann. In dieser Schreibweise erkennt man direkt, dass  $i\mathbf{f}$  als ein SU(2)-Vektorpotential aufgefasst werden kann.

Darüber hinaus soll häufig die Born-Oppenheimer-Näherung (im Sinne der Berücksichtigung lediglich *einer* Fläche) adaptiert werden. Dieser Ansatz erscheint naheliegend für Systeme, bei denen zwar eine konische Durchschneidung vorhanden ist, diese jedoch energetisch weit im klassisch verbotenen Bereich liegt (wie z.B. bei sehr niedrigen Energien im Jahn-Teller-Fall, Pseudorotation [100]).

Für diesen Zweck sollen durch eine geeignete Basistransformation  $G$  die nicht-adiabatischen Kopplungen von der Nebendiagonalen auf die Diagonale „verschoben“ werden. Dazu muss die unitäre Matrix  $G$  die Kopplungsmatrix  $f$  diagonalisieren; für die transformierte Wellenfunktion  $\chi = G^{-1}\Psi$  erhält man so die gekoppelten Gleichungen (siehe [5])

$$\left( -\frac{1}{2m} \nabla^2 + \tilde{V}_1 - E \pm \frac{i}{2m} (2f_{12} \cdot \nabla + \nabla f_{12}) \right) \chi_1 - \frac{1}{2} (\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) (\chi_1 - \chi_2) = 0, \quad (1.35)$$

mit  $\tilde{V}_k = V_k - \frac{1}{2m} f_{12}^2$ . Ist die Energie nun niedrig genug, sodass der angeregte Zustand nahezu unbesetzt ist, so kann  $|\chi_1 - \chi_2| = |\Psi_2|$  vernachlässigt werden. Gl. (1.35) ist dann näherungsweise entkoppelt:

$$\left( \frac{1}{2m} (\mathbf{p} \pm f_{12})^2 + (V_1 - E) \right) \chi_j = 0, \quad j = 1, 2. \quad (1.36)$$

Man kann nun einfach zeigen, dass beide Gleichungen dieselbe Lösung liefern, sodass es tatsächlich genügt, eine der beiden zu betrachten. In dieser *single surface approximation* verkörpert dann  $f_{12}$  das erwähnte Vektorpotential, das notwendig ist, um in Rechnungen mit nur einer Potentialfläche die Phaseneffekte der eigentlich angekoppelten höheren Fläche zu berücksichtigen. Im Gegensatz dazu wird in der vorliegenden Arbeit jedoch immer die volle, gekoppelte nukleare Schrödinger-Gleichung verwendet, sodass eine solche Näherung nicht benötigt wird und Phaseneffekte automatisch enthalten sind (vgl. auch [79]).

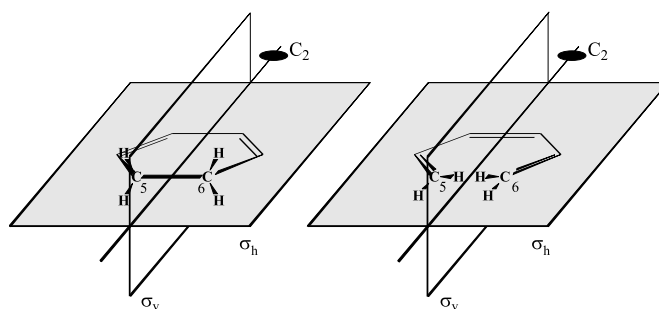
## 1.3 Quantenchemie

Die Quantenchemie beschäftigt sich mit der Berechnung der elektronischen Struktur und elektronischer Eigenschaften von Molekülen. Zentrales Thema ist die Beschreibung der Bewegung der Elektronen im Feld fester Kerne, d.h. unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung (siehe Abschnitt 1.1). Aus der Perspektive der Kerndynamik handelt es sich dabei um *statische* Größen. Die Tatsache, dass Potentialflächen eine unverzichtbare Voraussetzung für Dynamikrechnungen sind, verleiht der Quantenchemie ihre große Bedeutung im Bereich der Reaktionsdynamik. Da ab initio Berechnungen für größere Moleküle jedoch erst mit der Verfügbarkeit immer größerer Rechenleistungen möglich geworden sind, hat man zunächst versucht, sich mittels qualitativer Modelle wenigstens eine ungefähre Vorstellung von den bei Reaktionen beteiligten Potentialen zu verschaffen.

### 1.3.1 Woodward-Hoffmann-Modell

Für perizyklische (d.h. konzertiert ablaufende) Reaktionen versucht das nach R. B. Woodward und R. Hoffmann [56, 116] benannte Modell, die Molekülstruktur der Produkte vorauszusagen. Dabei geht es als Grundkonzept von der Symmetrieerhaltung der beteiligten Molekülorbitale aus: Existieren bestimmte Symmetrien sowohl im Edukt als auch im Produkt, so wird angenommen, dass das Molekülgerüst während der Reaktion nur wenig von diesen abweicht; die Woodward-Hoffmann-Regeln fordern, dass auch die einzelnen Orbitale während der Transformation diese Symmetrien beibehalten. Edukt- und Produktorbitale gleicher Symmetrie können auf diese Weise miteinander korreliert werden, man erhält ein so genanntes *Korrelationsdiagramm*.

Zur Illustration sollen hier kurz die aus den Woodward-Hoffmann-Regeln resultierenden Vorhersagen für die in Kapitel 2 zu untersuchende Ringöffnung von Cyclohexadien zu Hexatrien erläutert werden. Beide Moleküle können an dieser Stelle in guter Näherung als planar angesehen

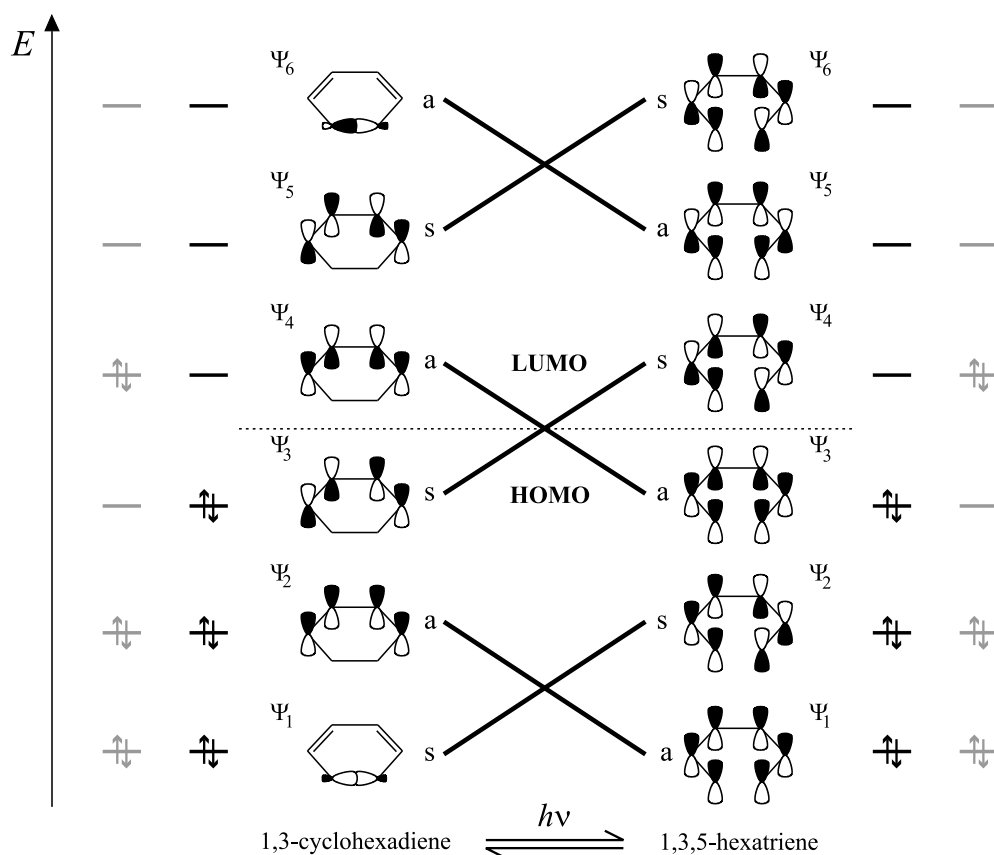


**Abbildung 1.3:** Symmetrieelemente von 1,3-Cyclohexadien (links) und cZc-1,3,5-Hexatrien (rechts): zweizählige Drehachse  $C_2$  und Spiegelebenen  $\sigma_h$  (Molekülebene) sowie  $\sigma_v$  (senkrecht zur Molekülebene).

werden, sodass man als Symmetrieelemente sowohl eine zweizählige Rotation  $C_2$  als auch Spiegelebenen in ( $\sigma_h$ ) sowie senkrecht zur Molekülebene ( $\sigma_v$ ) erhält; die zugehörige Punktgruppe ist somit  $C_{2v}$  (vgl. Abb. 1.3<sup>5</sup>). Bei der Ringöffnung müssen sich die beiden endständigen Wasserstoffpaare, die der zu brechenden  $\sigma$ -Bindung (zwischen den Kohlenstoffatomen  $C_5$  und  $C_6$ ) benachbart sind, aufgrund einer Umhybridisierung in die Molekülebene drehen, dies kann dis- oder konrotatorisch geschehen. Im einen Fall wird dabei die Spiegelsymmetrie bewahrt (thermische Ringöffnung), im anderen die  $C_2$ -Symmetrie. Für letztere folgt aus den Woodward-Hoffmann-Regeln, dass sie nur über eine Anregung in einen höheren Zustand stattfinden kann, dies soll nun exemplarisch gezeigt werden.

Die bei der Reaktion beteiligten Molekülorbitale für Edukt und Produkt werden dazu nach ansteigender Energie aufgetragen, als HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) wird dabei das höchste besetzte, mit LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) das niedrigste unbesetzte Orbital im Grundzustand bezeichnet (vgl. Abb. 1.4). Bezüglich des zu erhaltenden Symmetrieelementes – hier z.B.  $C_2$  – werden die Orbitale nun als symmetrisch (s) oder asymmetrisch (a) klassifiziert. Gemäß der Woodward-Hoffmann-Regeln korrelieren dann Edukt- und Produkt-Orbitale gleicher Symmetrie (und ähnlicher Energie). Aus der Feststellung, dass das

<sup>5</sup>Diese Abbildung und die beiden folgenden Korrelationsdiagramme wurden freundlicherweise von Astrid Müller zur Verfügung gestellt, sie sind ihrer Doktorarbeit [84] entnommen.

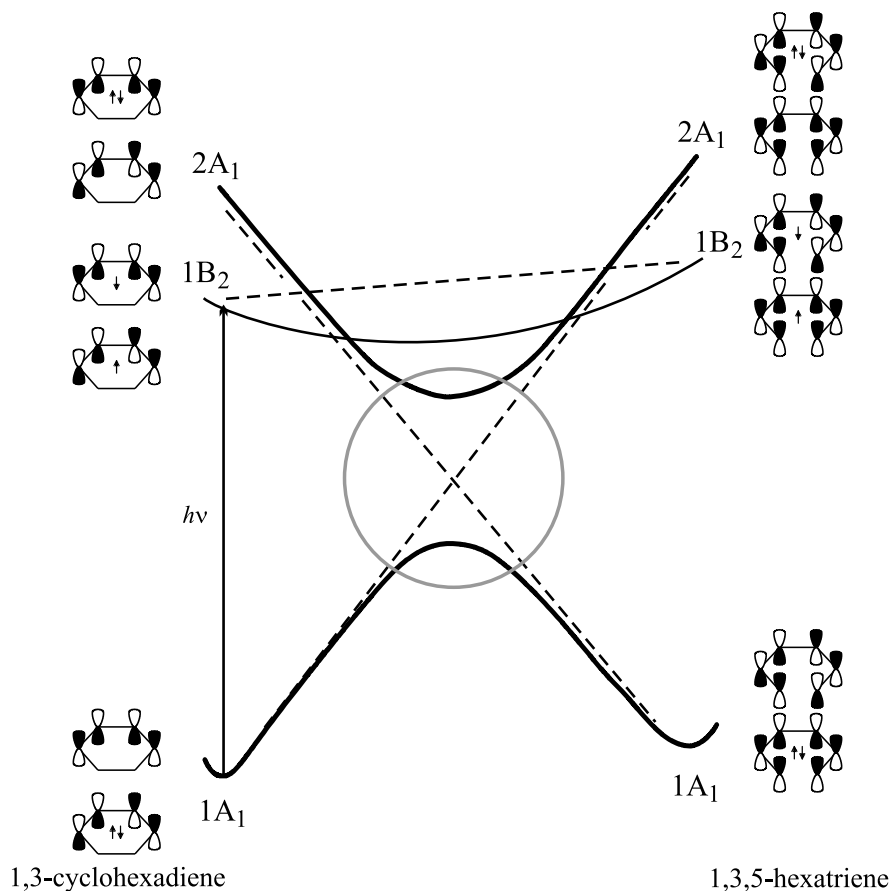


**Abbildung 1.4:** Korrelationsdiagramm für die bei der Ringöffnung  $\text{CHD} \rightarrow \text{cZc-HT}$  beteiligten Orbitale nach Woodward-Hoffmann. Die gestrichelte Linie stellt die Fermi-Kante dar, bis zu der die Orbitale im Grundzustand besetzt werden.

HOMO jeweils mit dem LUMO korreliert folgt sodann, dass die konrotatorische Ringöffnung thermisch verboten ist und nur über eine Anregung möglich ist.

Aufbauend auf diesem Modell kann ein Korrelationsdiagramm für die Konfigurationen in den Grund- und angeregten Zuständen abgeleitet werden, mit dessen Hilfe man qualitative Aussagen über die Form der Potentialflächen machen kann, vgl. Abb. 1.5. Dazu trägt man jeweils für einen elektronischen Zustand die Besetzung der Orbitale ein und findet dann mithilfe der Orbitalkorrelationen den zugehörigen Produktzustand. Im vorliegenden Fall korreliert der Grundzustand (Auffüllung bis zum Fermi-Niveau) mit dem zweiten angeregten Zustand. Durch analoge Korrelation aller beteiligten Zustände erhält man schlussendlich ein qualitatives Bild der beteiligten Potentiale.

Dieses Modell liefert für perizyklische Reaktionen erfolgreich Vorhersagen über die zu erwartende Stereochemie sowie qualitative Aussagen über die beteiligten Potentiale. Es beschränkt allerdings die Reaktionen auf den jeweils der betrachteten Symmetrie entsprechenden Unter- raum. Für eine genauere Betrachtung, insbesondere im Zusammenhang mit der Frage, inwie- weit dieses Modell bei Vorhandensein von konischen Durchschneidungen noch anwendbar ist, benötigt man jedoch exakte ab initio Potentialflächen.



**Abbildung 1.5:** Konfigurations- und Zustandskorrelationsdiagramm. Der Grundzustand von Cyclohexadien korreliert mit dem zweifach angeregten Zustand von Hexatrien und umgekehrt; die beiden einfach angeregten Zustände korrelieren hingegen miteinander.

### 1.3.2 Ab initio Berechnungen

In der Quantenchemie spielen *Hartree-Fock*-Verfahren zur approximativen Lösung der statischen elektronischen Schrödinger-Gleichung (1.7) eine herausragende Rolle; auch die meisten Methoden, die über sie hinausgehen, bauen auf Hartree-Fock-Ergebnissen auf.

Wenn auch der nichtrelativistische Hamiltonoperator keinen Spin-Anteil enthält, so muß dieser dennoch aufgrund des Pauli-Prinzips in der Wellenfunktion berücksichtigt werden. Die Einteilchenwellenfunktion (auch *Spinorbital* genannt) wird daher als Produktansatz aus einer Ortswellenfunktion (oder *Raumorbital*)  $\phi(\mathbf{x} = \mathbf{x}_{el})$  und einer Spinfunktion beschrieben:

$$\chi = \phi(\mathbf{x}) \cdot \begin{cases} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{cases} \quad (1.37)$$

Dabei bilden die Spinfunktionen  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  eine Orthonormalbasis im zweidimensionalen Spinraum, man spricht oft auch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elektronen.

Aus diesen Einteilchenfunktionen soll nun ein  $N$ -Elektronen-Zustand aufgebaut werden. Um die für Fermionen geforderte Antisymmetrie zu gewährleisten, ist der einfachste mögliche An-



satz daher eine *Slater-Determinante*:

$$\Phi^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N | \Phi^{\text{HF}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \langle \mathbf{x}_1 | \chi_1 \rangle & \dots & \langle \mathbf{x}_1 | \chi_N \rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle \mathbf{x}_N | \chi_1 \rangle & \dots & \langle \mathbf{x}_N | \chi_N \rangle \end{vmatrix} \quad (1.38)$$

oder kurz

$$|\Phi^{\text{HF}}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle. \quad (1.39)$$

Hierbei enthält die Hartree-Fock-Wellenfunktion  $\Phi^{\text{HF}}$  zwar Austausch-Korrelationen (die Bewegung zweier Elektronen mit parallelem Spin ist korreliert), aber Elektronen verschiedenen Spins sind unkorreliert; man bezeichnet  $\Phi^{\text{HF}}$  daher auch als unkorrelierte Wellenfunktion. Die Einteilchenfunktionen  $\chi_\nu$  werden nun mit Hilfe des Variationsprinzips bestimmt, d.h.

$$E = \langle \Phi^{\text{HF}} | H_{\text{el}} | \Phi^{\text{HF}} \rangle \quad (1.40)$$

wird unter der Nebenbedingung

$$\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (1.41)$$

minimiert.

Dies führt auf die so genannten Hartree-Fock-Gleichungen

$$F\chi_\nu = \epsilon_\nu \chi_\nu \quad (1.42)$$

mit den Einteilchenenergien  $\epsilon_\nu$  und dem Fock-Operator

$$F = H_0 + V^{\text{HF}}, \quad (1.43)$$

$$V^{\text{HF}} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^N (J_\mu - K_\mu), \quad (1.44)$$

wobei mit  $H_0$  der Hamiltonoperator für *ein* Elektron im Feld der Kerne bezeichnet wird. Am Coulomb-Operator<sup>6</sup>

$$J_\mu \chi_\nu(\mathbf{x}_i) = \langle \chi_\mu(\mathbf{x}_j) | \frac{1}{||\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i||} | \chi_\mu(\mathbf{x}_j) \rangle \chi_\nu(\mathbf{x}_i) \quad (1.45)$$

erkennt man, dass die elektrostatische Wechselwirkung des  $i$ -ten Elektrons mit allen restlichen nur gemittelt in das Hartree-Fock-Potential  $V^{\text{HF}}$  eingeht (*mean field*). Der Austausch-Operator

$$K_\mu \chi_\nu(\mathbf{x}_i) = \langle \chi_\mu(\mathbf{x}_j) | \frac{1}{||\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i||} | \chi_\nu(\mathbf{x}_j) \rangle \chi_\mu(\mathbf{x}_i) \quad (1.46)$$

tritt in Folge der Antisymmetrie der elektronischen Wellenfunktion  $\Phi^{\text{HF}}$  auf.

Im Rahmen der SCF-Methode (*Self Consistent Field*) erfolgt nun eine iterative Lösung. Dazu wird folgender Ansatz für die Einteilchenwellenfunktion verwendet:

$$\phi_\nu(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^K c_{k,\nu} \varphi_k(\mathbf{x}). \quad (1.47)$$

<sup>6</sup>In den beiden folgenden Gleichungen ist  $\mathbf{x}_j$  die Integrationsvariable des Skalarproduktes.

Naheliegenderweise können Atomorbitale als Basis  $\{\varphi_k\}$  dienen, daher spricht man auch vom LCAO-Ansatz (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Allgemeiner können aber beliebige quadratintegrable Funktionen verwendet werden (häufig kommen Gaußfunktionen zum Einsatz). Der Wahl eines ausreichenden Basissatzes kommt bei quantenchemischen Rechnungen eine große Bedeutung zu; für eine ausführliche Diskussion sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen (eine gute Einführung in die Quantenchemie bietet z.B. [105]).

Geht man mit dem Ansatz (1.47) in die Hartree-Fock-Gleichungen (1.42) ein, so kann der Spin aufgrund der Orthonormalität eliminiert werden und man gelangt zu der so genannten *Roothaan-Gleichung*

$$\tilde{F}C = \epsilon SC, \quad (1.48)$$

wobei  $C$  die Matrix der Entwicklungskoeffizienten aus Gl. (1.47) darstellt und  $\epsilon$  die Diagonalmatrix der Einteilchenenergien. Die Fock-Matrix ist durch

$$\tilde{F}_{kl} = \langle \varphi_k | F | \varphi_l \rangle \quad (1.49)$$

gegeben, die Überlapp-Matrix durch

$$S_{kl} = \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle. \quad (1.50)$$

Durch iterative Lösung der Roothaan-Gleichung (1.48) ergeben sich die Orbitale  $\phi_\nu$  und damit dann auch die Mehrteilchenwellenfunktion  $\Phi^{\text{HF}}$ , bei der die Molekülorbitale im Grundzustand bis zur Fermi-Kante aufgefüllt sind.

Die wesentliche Einschränkung der bislang vorgestellten Hartree-Fock-Beschreibung besteht in der Beschränkung der Wellenfunktion auf *eine* Determinante. Dabei wird die Elektronenkorrelation vernachlässigt: Aufgrund der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen hängt die instantane Bewegung eines Elektrons von derjenigen aller anderen ab. Für Elektronen unterschiedlichen Spins ist dies im oben beschriebenen Ansatz allerdings nicht enthalten. Es gibt nun zwei verschiedene Möglichkeiten, über diese Näherung hinauszugehen. Zum einen kann die Elektronenkorrelation im Rahmen einer störungstheoretischen Beschreibung behandelt werden (z.B. nach Møller und Plesset, siehe [105]).

Andererseits kommen Variationsansätze zum Einsatz, die im Folgenden kurz beschrieben werden, da eine derartige Methode in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Diese werden als *Configuration Interaction*- oder kurz CI-Methoden bezeichnet. Die Wellenfunktion wird dabei nicht mehr mit einer einzelnen Slater-Determinante beschrieben, sondern durch eine Linearkombination mehrerer Konfigurationen:

$$|\Phi\rangle = a_0 |\Phi^{\text{HF}}\rangle + \sum_i a_i |\Phi_i\rangle. \quad (1.51)$$

Die zusätzlichen Slater-Determinanten  $\Phi_i$  werden dabei durch Substitution besetzter Orbitale durch unbesetzte (*virtuelle*) Orbitale generiert. Beim MCSCF-Verfahren (*Multi Configuration Self Consistent Field*) werden dann sowohl die Koeffizienten  $a_i$  als auch die Molekülorbitale (d.h. die LCAO-Koeffizienten  $c_{k,\nu}$ ) optimiert. Für die Substitution kommen jedoch nicht alle Orbitale in Frage, sondern lediglich eine „sinnvolle“ Auswahl, die den *aktiven Raum* bilden.

Einen Spezialfall dieser Verfahren stellt die CASSCF-Methode (*Complete Active Space Self Consistent Field*) dar, bei der innerhalb des aktiven Raums *alle* kombinatorischen Substitutionsmöglichkeiten berücksichtigt werden. Die Bezeichnung CASSCF( $n,m$ ) besagt dabei, dass  $m$  aktive Elektronen und  $n$  aktive Orbitale beteiligt sind.

Für die ab initio Berechnung von Potentialflächen stehen einige kommerzielle Programmpakete zur Verfügung, in der vorliegenden Arbeit kamen sowohl GAUSSIAN [41] als auch MOLPRO [115] zum Einsatz.

## 1.4 Numerische Methoden für die Quantendynamik

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (1.1) kann im Allgemeinen nur numerisch gelöst werden. Für einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator  $H = T_{\text{nuc}} + V$  wird die Zeitentwicklung formal durch den Propagator  $U(t, t_0)$  beschrieben (in atomaren Einheiten):

$$\Psi(t) = U(t, t_0)\Psi(t_0) \quad (1.52)$$

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)}. \quad (1.53)$$

Eine weit verbreitete Lösungsmethode besteht nun darin, die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{x}, t)$  auf einem diskreten Raum-Zeit-Gitter ( $x_{i,n} = n_i a$ ,  $t_m = m\Delta t$ ) zu betrachten. Dann kann die nukleare Schrödinger-Gleichung mithilfe verschiedener Näherungen für den Propagator numerisch gelöst werden.

### 1.4.1 Propagatoren

Häufig wird die so genannte *Split-Operator-Methode* (SPO) verwendet. Diese beruht auf folgender Näherung

$$U(\Delta t) = e^{-i\Delta t(T_{\text{nuc}}+V)} = e^{-\frac{i}{2}\Delta t V} e^{-i\Delta t T_{\text{nuc}}} e^{-\frac{i}{2}\Delta t V} + O(\Delta t^3) \quad (1.54)$$

und zeichnet sich durch eine hohe Stabilität aus, die relativ große Zeitschritte erlaubt. Aus diesem Grund handelt es sich hierbei um eine sehr effiziente Methode; sie ist überdies normerhaltend. Für kartesische Koordinaten ist die SPO-Technik optimal geeignet; sie kann allerdings nicht verwendet werden, wenn im kinetischen Anteil des Hamiltonoperators gemischte Terme (wie z.B.  $\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_\varphi^2$ ) auftreten.

Eine Alternative stellt der *Second-Order-Differencing-Propagator* (SOD) [67,68,70] dar. Dabei vereinfacht man

$$\Psi(t + \Delta t) - \Psi(t - \Delta t) = (e^{-iH\Delta t} - e^{iH\Delta t}) \Psi(t) \quad (1.55)$$

$$= -2i \sin(H\Delta t) \Psi(t) \quad (1.56)$$

zu

$$\Psi(t + \Delta t) = \Psi(t - \Delta t) - 2i\Delta t H \Psi(t). \quad (1.57)$$

Im Gegensatz zur SPO-Methode können mit dieser Technik beliebige hermitesche Hamiltonoperatoren behandelt werden. In diesem Fall werden sowohl Norm als auch Energie erhalten, wobei allerdings die Wellenfunktion zu zwei aufeinander folgenden Zeitpunkten verwendet werden muss:

$$\langle \psi(t - \Delta t) | \psi(t) \rangle = \text{const.} \quad (1.58)$$

$$\langle \psi(t - \Delta t) | H | \psi(t) \rangle = \text{const.} \quad (1.59)$$

Der größte Nachteil der SOD-Methode ist in den erforderlichen kleinen Zeitschritten, die zu langen Rechenzeiten führen, zu sehen<sup>7</sup>.

Neben diesen beiden existieren noch eine ganze Reihe weiterer Propagationsmethoden, die teilweise sehr präzise auf das jeweilige Problem abgestimmt werden können und dadurch auch für nicht-kartesische Koordinaten sehr effizient sind (für einen Vergleich verschiedener Propagatoren siehe [70, 68]). Im vorliegenden Fall war die möglichst allgemeine Verwendbarkeit des Propagators ein wesentliches Auswahlkriterium, da das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstandene Propagationsprogramm für diverse, teils sehr unterschiedliche Systeme eingesetzt wird. Aus diesem Grund wurde neben der SPO-Methode noch der SOD-Propagator (für die „nicht-kartesischen Probleme“) implementiert; als Preis für die Flexibilität müssen stellenweise etwas längere Rechenzeiten in Kauf genommen werden.

### 1.4.2 Berechnung der Wirkung des Hamiltonoperators

Mit den oben vorgestellten Propagatoren verbleibt nun noch die Aufgabe, die Anwendung des Hamiltonoperators  $H = T_{\text{nuc}} + V$  auf die Wellenfunktion zu berechnen. Problemlos ist die Wirkung des Potentials, es wirkt im Ortsraum lokal auf die Wellenfunktion und erfordert somit lediglich eine Multiplikation. Der kinetische Anteil hingegen ist nicht lokal im Ortsraum, man kann jedoch ausnutzen, dass die Ableitung  $\partial_x$  im Impulsraum lokal ist und somit dort wiederum nur eine Multiplikation erfordert:

$$-i\partial_x \Psi(x) = \mathcal{F}^{-1} \left( k_x \mathcal{F}(\Psi(x)) \right). \quad (1.60)$$

Dabei stellt  $\mathcal{F}$  die diskrete, endliche Fouriertransformation dar. Diese ist für ein (äquidistantes) Gitter mit  $N$  Gitterpunkten im Abstand  $a$  durch

$$(\mathcal{F}(\Psi))_n = \hat{\Psi}(k_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} \Psi(x_j) e^{-ik_n x_j} \quad (1.61)$$

definiert, dabei gilt

$$x_j = j \cdot a \quad \text{und} \quad k_n = \frac{2\pi}{L} n \quad (1.62)$$

mit der Gitterlänge  $L = N \cdot a$ . Die zugehörige inverse Fouriertransformation  $\mathcal{F}^{-1}$  ist gegeben durch

$$\left( \mathcal{F}^{-1}(\hat{\Psi}) \right)_j = \Psi(x_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} \hat{\Psi}(k_n) e^{ik_n x_j}. \quad (1.63)$$

Für die Berechnung von  $H\psi$  während der Propagation sind also sukzessive Transformationen zwischen Orts- und Impulsraum nötig, die mittels Fast-Fourier-Transformationen erfolgen (siehe Abschnitt 1.4.3).

<sup>7</sup>In [75] heißt es, die Erweiterung auf *forth order differencing* sei deutlich schneller. Mehrere Testrechnungen konnten dies allerdings nicht bestätigen, daher wurde schlussendlich ein SOD implementiert.

### 1.4.3 Implementierung

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein paralleles Programmpaket zur numerischen Berechnung der Quantendynamik sowie darauf aufbauend zur Bestimmung optimierter Laserfelder mittels *Optimal Control Theory* entwickelt. Dabei wurde insbesondere der Aspekt der Vielseitigkeit berücksichtigt. Daraus ergeben sich die Forderungen nach Kompatibilität (Einsetzbarkeit auf Einzel- und Mehrprozessor-PCs, auf der hochparallelen CRAY T3E, . . . ) und nach möglichst leichter Erweiterbarkeit (verschiedene Koordinatensysteme in bis zu drei Dimensionen, beliebige Anzahl von elektronischen Zuständen mit verschiedenen Kopplungen). Bei einer parallelen Implementierung wird das zwei- oder dreidimensionale räumliche Gitter in Bereiche unterteilt, die dann je einem der Prozessoren zugeteilt werden. Lokale Operationen (z.B. Addition oder Multiplikation) können auf diese Weise sehr effizient parallelisiert werden.

### Fouriertransformation

Da die Wellenpaketpropagation insgesamt ein sehr rechenzeitintensives Problem darstellt, werden die Berechnungen auf Parallelrechnern ausgeführt. Kleinere Simulationen können auf den in unserer Gruppe vorhandenen Linux-SMP-Rechnern durchgeführt werden, für größere Probleme steht die vom Rechenzentrum Garching betriebene CRAY T3E der Max-Planck-Gesellschaft zur Verfügung. Es ist daher wünschenswert, eine FFT-Routine zu verwenden, mit der ein Parallelprogramm möglichst einfach auf verschiedenen Rechnerarchitekturen eingesetzt werden kann.

Hier bietet sich die FFTW-Bibliothek (*The Fastest Fourier Transform in the West*) an, ein am MIT entwickeltes freies Paket<sup>8</sup> zur Berechnung ein- und mehrdimensionaler komplexer diskreter Fouriertransformationen [39, 40, 38]. Die besondere Stärke dieser auf der Cooley-Tukey-Fast-Fourier-Transformation basierenden Routinen liegt in der Fähigkeit, sich automatisch an die jeweils verwendete Hardware adaptieren zu können. Auf diese Weise kann die FFT auf verschiedensten Architekturen sehr effizient sein und ist den proprietären, speziell angepassten FFT-Routinen durchaus vergleichbar, teilweise sogar schneller als diese. Darüber hinaus erlaubt die FFTW beliebige Gittergrößen (die meisten FFT-Routinen beschränken die Anzahl der Gitterpunkte auf 2er-Potenzen) und stellt eine mittels MPI implementierte Parallelvariante zur Verfügung.

### Message Passing Interface

Bei MPI (*Message Passing Interface*) handelt es sich um ein standardisiertes sowie portables message passing System zur Implementierung von Parallelprogrammen. Der MPI-Standard selbst definiert die Syntax und Semantik einer Reihe von Bibliotheksfunktionen, die die Programmierung erheblich erleichtern. MPI hat sich mittlerweile quasi als Standard etabliert; für nahezu alle Rechnerarchitekturen (inklusive aller Höchstleistungsrechner) und Betriebssysteme sind entsprechende Implementierungen verfügbar. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte SPMD-Parallelprogramm (*Single Program Multiple Data*) wurde bisher auf der CRAY T3E unter UNICOS/mk mit der Cray-spezifischen MPI-Implementierung sowie auf SMP-Maschinen (SMP: *Symmetric Multi Processing*, Dual-PCs) unter Linux mit der freien LAM-Bibliothek<sup>9</sup> (*Local Area Multicomputer*) problemlos eingesetzt. Mit letzterer Umgebung wurde darüber

---

<sup>8</sup><http://www.fftw.org>

<sup>9</sup><http://www.lam-mpi.org>

hinaus die Lauffähigkeit auf einem heterogenen Cluster von Workstations erfolgreich getestet (wenn auch aufgrund der Hardware-Voraussetzungen dort ein produktiver Einsatz derzeit nicht in Frage kommt).

Im Vergleich zu dem zuvor in der Gruppe eingesetzten auf der Parallelbibliothek BSPLib (siehe [103,55]) basierenden Dynamikprogramm ist die neue Implementierung mindestens dreimal schneller und erlaubt überdies die Verwendung nicht-kartesischer Koordinaten. Auch mit der OCT-Variante wird ein Zeitgewinn von etwa einem Faktor drei erreicht (auf einem Prozessor); darüber hinaus können nun auch die Optimal-Control-Rechnungen parallel durchgeführt werden.

### **Dämpfungsfunktion**

Bei der numerischen Behandlung der Dynamik reaktiver Systeme ist man häufiger mit dem Problem konfrontiert, dass ein Teil der Wellenfunktion den Rand des verwendeten Gitters erreicht. Dies darf jedoch aufgrund der durch die FFT nötigen periodischen Randbedingungen nicht passieren. Andererseits kann die räumliche Ausdehnung des Gitters auch nicht beliebig vergrößert werden, da sonst die erforderlichen Rechenzeiten ins Unermessliche wachsen. Eine verbreitete Lösung für dieses Dilemma besteht im Wegdämpfen der Wellenfunktion in der Nähe des Gitterrandes. Zu diesem Zweck werden häufig imaginäre Potentiale verwendet, die jedoch nicht im Zusammenhang mit dem SOD-Propagator eingesetzt werden können (siehe [57]). Stattdessen wird die Wellenfunktion einfach mit einer Dämpfungsfunktion multipliziert, die in der vorliegenden Implementierung völlig frei vorgegeben werden kann. Auf diese Weise kann derselbe Mechanismus auch genutzt werden, um gezielt bestimmte Bereiche zu dämpfen, was beispielsweise nützlich sein kann, um verschiedene Reaktionskanäle zu trennen (vgl. Abschnitt 2.5.2).

# 2

## Quantendynamik durch mehrere konische Schnitte

Ultraschnelle Photoreaktionen von Polyenen spielen eine entscheidende Rolle bei vielen biologischen Prozessen. Als ein wichtiger Prototyp wird in der vorliegenden Arbeit die photoinduzierte Ringöffnung von 1,3-Cyclohexadien (CHD) untersucht, die als Modellsystem schon Eingang in die Lehrbücher gefunden hat und für quantendynamische Untersuchungen den Vorteil diverser quantenchemischer Vorarbeiten bietet. Darüber hinaus ist aber auch die Reaktion an sich von nicht geringem Interesse, da CHD als aktives Zentrum verschiedener wichtiger Moleküle auftritt, beispielsweise im Vitamin D-Vorläufer 7-Dehydrocholesterol, bei dem die Ringöffnung eine wichtige Rolle in den Primärschritten bei der Synthese von Vitamin D spielt. Als weiteres Beispiel seien die photochromen Moleküle genannt, die sowohl als ultraschnelle Photoschalter in der Molekularelektronik als auch für die optische Datenspeicherung in Frage kommen (z.B. Fulgide [53] oder Dithienylethenderivate [28]).

Wie bereits erwähnt, findet sich die elektrozyklische CHD-Ringöffnung recht häufig in Lehrbüchern, sie wird oft als Beispiel für die Woodward-Hoffmann-Regeln angeführt (vgl. Abschnitt 1.3.1). Experimentell wurde sie mittels resonanter Ramanspektroskopie [109, 92] sowie Femtosekunden-Spektroskopie [89, 71] untersucht.

Auf der theoretischen Seite wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt [49, 20, 21], in denen die beteiligten konischen Durchschneidungen gefunden und optimiert werden konnten. Darüber hinaus wurden die markanten Punkte der Potentialflächen (stationäre Punkte, *minimum energy path*) charakterisiert.

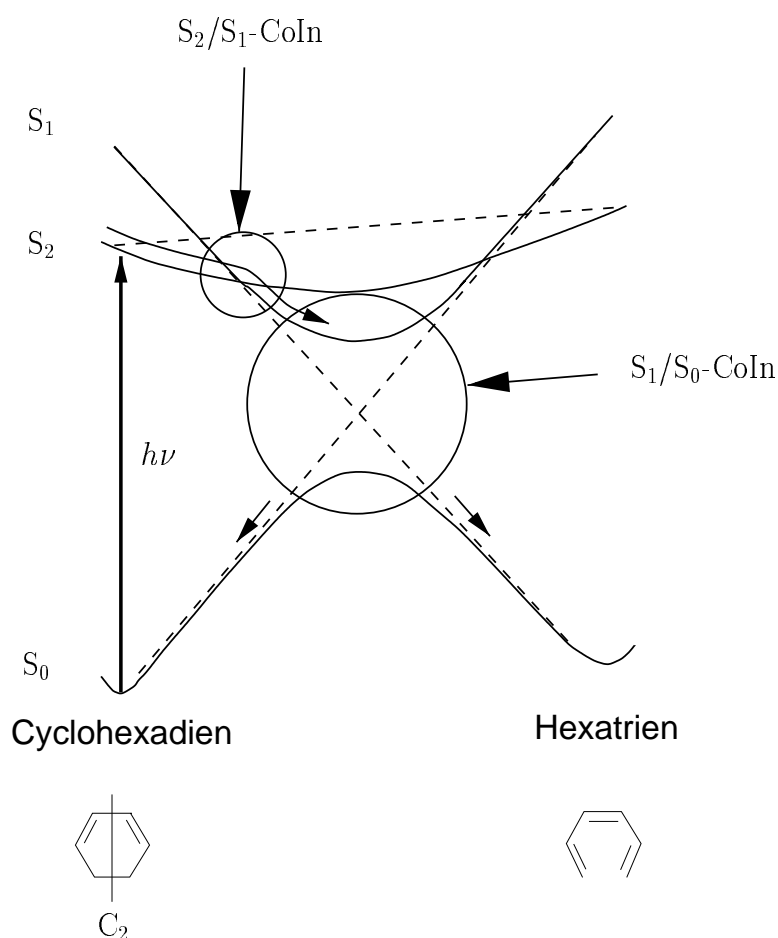
Ein Ziel der vorliegenden Arbeit besteht nun darin, mittels quantenmechanischer Dynamikrechnungen zu einem mikroskopischen Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen beizutragen. Zu diesem Zweck wird die zeitliche Entwicklung des Systems nach der Photoanregung durch Propagation von Wellenpaketen verfolgt.

In einem ersten Schritt wird in Abschnitt 2.2 ein reduziertes Modell für die photoinduzierte Ringöffnung von Cyclohexadien vorgestellt. Neben der Einführung einiger weniger reaktiver Koordinaten beinhaltet dies die Herleitung des entsprechenden kinetischen Hamiltonoperators sowie die Projektion von ab initio Potentialflächen und nicht-adiabatischen Kopplungen auf den zugehörigen Unterraum. Damit ist dann die Untersuchung der Dynamik im ersten angeregten Zustand möglich. Darüber hinaus soll der gesamte Relaxationsprozess inklusive der Kopplung zum Grundzustand verfolgt werden. Da im konkreten Fall die üblicherweise verwendete diabatische Beschreibung ungeeignet ist, wird in Abschnitt 2.5 ein adiabatischer Ansatz vorgestellt.

Dieser erlaubt nun erstmals sowohl die Einbeziehung der Entwicklung zu den Entartungspunkten hin (unter Verwendung realistischer ab initio Flächen) als auch die gleichzeitige Behandlung mehrerer simultan aktiver konischer Durchschneidungen.

## 2.1 Die Ringöffnungsreaktion von Cyclohexadien

Die photoinduzierte Ringöffnung beginnt mit der Anregung vom Grund- ( $S_0$ ) in den  $S_2$ -Zustand. Von dort wechselt das System während weniger Femtosekunden zum ersten angeregten ( $S_1$ -) Zustand (Abb. 2.1). Gemäß [109, 20] findet dieser Übergang innerhalb von 10 bis 30 fs statt, wobei der Kohlenstoffring an diesem Punkt bereits geöffnet ist.



**Abbildung 2.1:** Schematische Potentialverhältnisse für die Ringöffnung gemäß der Woodward-Hoffmann-Regeln (gestrichelt). Kreise markieren konische Durchschneidungen, wobei sich der  $S_1/S_0$ -CoIn (von der englischen Bezeichnung *Conical Intersection*) außerhalb der gezeigten Ebene befindet.

Entlang der traditionellen  $C_2$ -symmetrischen Reaktionskoordinate erwartet man ein so genanntes perizyklisches Minimum, wohingegen bei Verlassen der Symmetrieebene eine konische Durchschneidung erreicht werden kann (vgl. [20, 21, 47]). In quantenchemischen Rechnungen konnte die Existenz eines weiteren,  $C_2$ -symmetrischen Schnittes nachgewiesen werden [86, 50];



mittlerweile geht man davon aus, dass sich zwischen beiden eine zusammenhängende Schnittlinie befindet.

Die im energetisch zugänglichen Bereich befindlichen konischen Durchschneidungen ermöglichen strahlungslose, ultraschnelle Wechsel zur Grundzustandsfläche, wobei eine Relaxation zum cZc-Hexatriene (HT) oder zurück zum CHD stattfindet. Die entsprechende Produktverteilung liegt bei etwa 40:60.

Im Folgenden soll insbesondere die Dynamik im ersten angeregten Zustand untersucht werden, d.h. die Entwicklung zu den konischen Durchschneidungen zwischen  $S_1$  und  $S_0$  hin, inklusive der Rückkehr in den Grundzustand. In diesem Fall befindet sich das System bereits zu Beginn in deutlicher Entfernung vom Franck-Condon-Bereich, sodass eine harmonische Näherung der Potentialflächen nicht in Betracht kommt. Stattdessen sollen – basierend auf quantenchemischen ab initio-Rechnungen – interpolierte Flächen in Kombination mit einem entsprechenden reduzierten Hamiltonoperator zum Einsatz kommen.

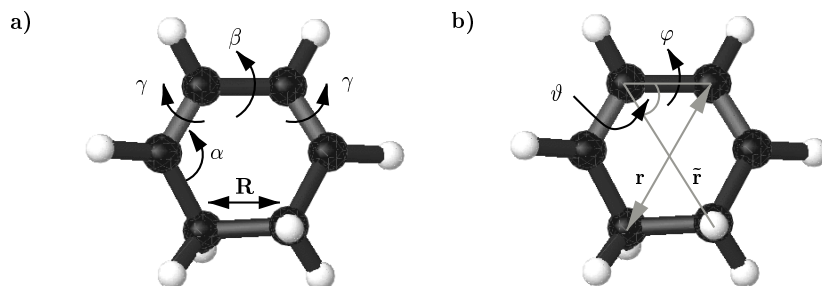
## 2.2 Reduziertes Modell

Um die Ringöffnungsreaktion quantenmechanisch behandeln zu können, muss dieses hochdimensionale Problem zunächst einmal auf die wesentlichen Aspekte reduziert werden. Dabei soll im Gegensatz zum Reaktionspfadformalismus, wie er in [82, 97] vorgestellt wird, für eine begrenzte Anzahl von Freiheitsgraden eine ganze Reaktionsfläche konstruiert werden. Die verbleibenden reaktiven Koordinaten sollen dabei die relevanten Strukturänderungen während der  $S_1$ -Dynamik beschreiben können und alle Moden enthalten, die im Femtosekundenbereich aktiv sind.

An dieser Stelle soll nochmals betont werden, dass im Gegensatz zu vielen theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet hier keinerlei Normalmoden zur Beschreibung herangezogen werden. Am Startpunkt der  $S_1$ -Dynamik liegt eine Molekülgeometrie vor, die sich bereits deutlich von der Gleichgewichtslage im Grundzustand unterscheidet; darüber hinaus müssen konische Durchschneidungen berücksichtigt werden, die nicht durch Auslenkung in Richtung einzelner Normalmoden erreicht werden können. Infolgedessen sind sehr viele Normalmoden an der Bewegung beteiligt, sodass eine Normalmodenentwicklung keinen Sinn macht. Stattdessen wird das vorliegende System auf einige wenige reaktive Koordinaten reduziert, von denen jede Projektionen auf diverse Normalmoden enthält [69].

### 2.2.1 Reaktive Koordinaten

An allen markanten Punkten (z.B. Minima, konische Durchschneidungen) der beteiligten Zustände wurden bereits Geometrieoptimierungen durchgeführt [20, 49, 48] (vgl. Abschnitt 2.3.1). Eine sorgfältige Analyse aller bereits bekannten geometrischen Strukturen im relevanten Bereich des vollen Koordinatenraums führt zu dem Schluss, dass die in Abb. 2.2 a) gezeigten Koordinaten die obengenannten Anforderungen wohl am ehesten erfüllen können. Die konrotatorische  $H_2$ -Drehung muss hier nicht berücksichtigt werden, da sie größtenteils bereits auf der  $S_2$ -Fläche stattfindet. Gleiches gilt für die meisten Änderungen von Bindungslängen, auch sie sind nahezu abgeschlossen, bevor das System in den  $S_1$ -Zustand wechselt. Daher können für die Dynamikrechnungen die meisten Bindungslängen konstant gehalten werden; eine Ausnahme stellt natürlich die zu brechende  $\sigma$ -Bindung dar, deren Länge mit  $R$  bezeichnet ist. Darüber hinaus sind zwei weitere  $C_2$ -symmetrische Moden beteiligt, die beiden Torsionen



**Abbildung 2.2:** a) Relevante Moden für die Bewegung auf der  $S_1$ -Fläche.  $\alpha$  beschreibt ein asymmetrisches (spiralförmiges) Eindrehen eines C-Atoms in den Ring, während die anderen Moden  $C_2$ -symmetrisch sind: sowohl die Längenänderung der als  $R$  bezeichneten  $\sigma$ -Bindung als auch die Torsionen um  $\beta$  und  $\gamma$ . b) Reaktive Koordinaten (für eine ausführliche Beschreibung siehe Text, die Abbildungen entstanden unter Verwendung von MOLMOL [66]).

$\beta$  and  $\gamma$ . Die verbleibende asymmetrische Bewegung wird durch den Winkel  $\alpha$  beschrieben (vgl. Abb. 2.2 a)).

Für die eigentliche Beschreibung der Dynamik werden diese vier Koordinaten in die drei in Abb. 2.2 b) gezeigten transformiert, für diese besitzt der kinetische Anteil des Hamiltonoperators eine deutlich einfachere Form. Somit verbleiben dann drei reaktive Koordinaten: Die asymmetrische Koordinate wird durch die Diagonale  $r$  repräsentiert (was in etwa einer linearen Näherung für den Winkel  $\alpha$  entspricht), während die zweite Diagonale  $\tilde{r}$  fest bleibt. Der  $C_2$ -symmetrische Winkel  $\vartheta$  beschreibt eine scherenartige Bewegung, die zu einer Streckung der  $\sigma$ -Bindung führt. Schlussendlich bleibt noch die ebenfalls symmetrische Torsion  $\varphi$ , die das Molekül weiter aus der Planarität dreht und sowohl die Drehung um  $\beta$  als auch diejenige um  $\gamma$  umfasst.

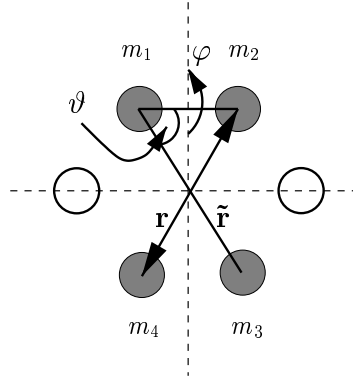
### 2.2.2 Reduzierter Hamiltonoperator

Entsprechend den oben vorgestellten reaktiven Koordinaten soll nun – ausgehend vom vollen Hamiltonoperator in 42 Dimensionen – der zugehörige reduzierte kinetische Anteil hergeleitet werden. Zu diesem Zweck werden zunächst die Massen aller H-Atome den jeweiligen C-Atomen zugeschlagen. Darüber hinaus werden die beiden „mittleren“ CH-Gruppen je zur Hälfte den benachbarten C-Atomen zugeordnet (entsprechend den gestrichelten Linien in Abb. 2.3). Unter Verwendung der Atommassen von Kohlenstoff und Wasserstoff ( $m_C = 21875.06$  au,  $m_H = 1822.92$  au) ergibt sich für das resultierende System mit vier Massepunkten

$$m_1 = m_2 = 1.5(m_C + m_H) = 35546.97 \text{ au} \quad (2.1)$$

$$m_3 = m_4 = 1.5m_C + 2.5m_H = 37369.89 \text{ au.} \quad (2.2)$$

In kartesischen Koordinaten  $\mathbf{x}_\nu$  ist für  $N$  Atome der Massen  $m_\nu$  der volle kinetische Anteil des



**Abbildung 2.3:** Reduziertes System mit nur 4 Massepunkten.

Hamiltonoperators (in atomaren Einheiten) durch

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^N \frac{1}{m_{\nu}} \Delta_{\mathbf{x}_{\nu}} \quad (2.3)$$

gegeben, wobei  $\Delta_{\mathbf{x}_{\nu}}$  den Laplace-Operator des  $\nu$ ten Teilchens beschreibt.

Elimination der Schwerpunktsbewegung und Transformation in massengewichtete kartesische Jacobi-Koordinaten (vgl. Abb. 2.4)

$$\mathbf{Q}_{\nu} = \sqrt{M_{\nu}} \tilde{\mathbf{Q}}_{\nu} \quad (\nu < N) \quad (2.4)$$

mit

$$\tilde{\mathbf{Q}}_{\nu} = \mathbf{x}_{\nu+1} - \frac{\sum_{\tau=1}^{\nu} m_{\tau} \mathbf{x}_{\tau}}{\sum_{\tau=1}^{\nu} m_{\tau}}, \quad (2.5)$$

$$M_{\nu} = \frac{m_{\nu+1} \sum_{\tau=1}^{\nu} m_{\tau}}{\sum_{\tau=1}^{\nu+1} m_{\tau}} \quad (2.6)$$

führt auf

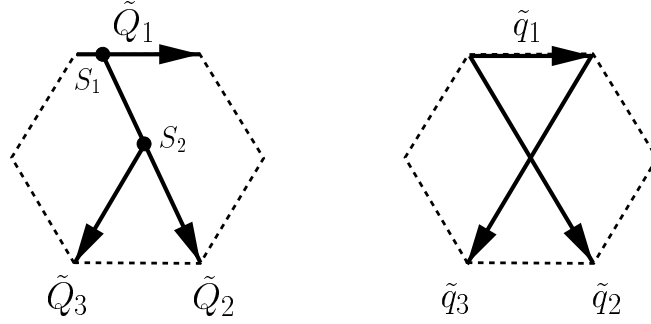
$$T = -\frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^{N-1} \Delta_{\mathbf{Q}_{\nu}}. \quad (2.7)$$

Im vorliegenden Fall verbleiben zunächst neun Freiheitsgrade,

$$\tilde{\mathbf{Q}}_1 = \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1 \quad M_1 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.8)$$

$$\tilde{\mathbf{Q}}_2 = \mathbf{x}_3 - \frac{m_1 \mathbf{x}_1 + m_2 \mathbf{x}_2}{m_1 + m_2} \quad M_2 = \frac{(m_1 + m_2) m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (2.9)$$

$$\tilde{\mathbf{Q}}_3 = \mathbf{x}_4 - \frac{m_1 \mathbf{x}_1 + m_2 \mathbf{x}_2 + m_3 \mathbf{x}_3}{m_1 + m_2 + m_3} \quad M_3 = \frac{(m_1 + m_2 + m_3) m_4}{m_1 + m_2 + m_3 + m_4} \quad (2.10)$$



**Abbildung 2.4:** Jacobi-Koordinaten  $\tilde{\mathbf{Q}}_\nu$  und sphärische Koordinaten  $\tilde{\mathbf{q}}_\nu$ .

die sodann in die zuvor gewählten reaktiven Koordinaten transformiert werden (vgl. Abb. 2.4):

$$\tilde{\mathbf{q}}_1 = \frac{\mathbf{Q}_1}{\sqrt{M_1}} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{q}}_2 &= (\mathbf{x}_{S_1} - \mathbf{x}_1) + \tilde{\mathbf{Q}}_2 \\ &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\mathbf{Q}_1}{\sqrt{M_1}} + \frac{\mathbf{Q}_2}{\sqrt{M_2}} \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{q}}_3 &= (\mathbf{x}_{S_1} - \mathbf{x}_2) + (\mathbf{x}_{S_2} - \mathbf{x}_{S_1}) + \tilde{\mathbf{Q}}_3 \\ &= -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\mathbf{Q}_1}{\sqrt{M_1}} + \frac{m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \frac{\mathbf{Q}_2}{\sqrt{M_2}} + \frac{\mathbf{Q}_3}{\sqrt{M_3}}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Zu guter Letzt werden sphärische Koordinaten

$$\tilde{\mathbf{q}}_i = r_i \begin{pmatrix} \cos \varphi_i \sin \vartheta_i \\ \sin \varphi_i \sin \vartheta_i \\ \cos \vartheta_i \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

eingeführt und entsprechend den Annahmen gilt näherungsweise

$$\begin{array}{lll} r_1 = \text{const.} & \tilde{r} = r_2 = \text{const.} & r_3 = r \\ \vartheta_1 = 0 & \vartheta_2 = \vartheta & \vartheta_3 = \pi - \vartheta \\ \varphi_1 = 0 & \varphi_2 = \varphi & \varphi_3 = -\varphi, \end{array} \quad (2.15)$$

sodass drei reaktive Koordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$  übrig bleiben.

Die entsprechende Transformation des Laplace-Operators  $\Delta_{\mathbf{Q}_\nu}$  gestaltet sich etwas aufwändiger; mit

$$T = -\frac{1}{2} \sum_\nu \Delta_{\mathbf{Q}_\nu} = -\frac{1}{2} \sum_{\tau, \mu} (A \cdot A^T)_{\tau\mu} (\nabla_{\mathbf{q}_\tau} \cdot \nabla_{\mathbf{q}_\mu}), \quad (2.16)$$

$$A_{\tau\nu} = \frac{\partial \mathbf{q}_\tau}{\partial \mathbf{Q}_\nu} \quad (2.17)$$

erhält man unter Berücksichtigung der Näherungen aus Gl. (2.15) schlussendlich

$$T = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{B}{r} \partial_r^2 r + \left( \frac{B}{r^2} + \frac{\tilde{B}}{\tilde{r}^2} \right) \left( \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_\varphi^2 + \partial_\vartheta^2 + \cot \vartheta \partial_\vartheta \right) \right\}. \quad (2.18)$$

$T$  entspricht einer Kombination zweier gewöhnlicher sphärischer Hamiltonoperatoren, die die beiden Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  gemeinsam haben, wobei aber nur eine radiale Komponente auftritt, weil  $\tilde{r}$  konstant gehalten wird. Die beiden inversen reduzierten Massen  $B$  und  $\tilde{B}$  ergeben sich zu

$$B = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_4} \quad (2.19)$$

$$\tilde{B} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3}, \quad (2.20)$$

wegen  $m_1 = m_2$  und  $m_3 = m_4$  gilt im vorliegenden Fall sogar

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{\tilde{B}} = 18218 \text{ au.} \quad (2.21)$$

## 2.3 Quantenchemische Rechnungen für Cyclohexadien

Neben dem reduzierten Hamiltonoperator werden für die Dynamik natürlich noch die Potentialflächen und gegebenenfalls die nicht-adiabatischen Kopplungen benötigt. Deren Berechnung ist ein zentrales Thema der Reaktionsdynamik; es existieren im Prinzip verschiedene Möglichkeiten zu ihrer theoretischen Beschreibung.

Meist wird für größere Systeme eine analytische Darstellung gewählt, die nur von relativ wenigen Parametern abhängt. Letztere können dann entweder an einzelne ab initio Werte oder auch direkt an experimentelle Daten angefitet werden. Auf diese Weise lässt sich der Rechenaufwand zwar deutlich reduzieren, andererseits schränkt die analytische Form die Menge der beschreibbaren Flächen deutlich ein. Dadurch ist dieser Ansatz insbesondere in der Umgebung konischer Durchschneidungen lediglich für eine diabatische Beschreibung geeignet, jedoch nicht für das adiabatische Bild. Des Weiteren besteht die Möglichkeit der so genannten *on the fly* Berechnung. Diese Methode ist vor allem für semiklassische Rechnungen sinnvoll, bei denen die Kernbewegung klassisch beschrieben wird und die Elektronenbewegung dann jeweils nur „nach Bedarf“ quantenmechanisch behandelt wird [63]. Alternativ kann der von Miller [82, 97] eingeführte *reaction path Hamiltonian* eingesetzt werden, für den ebenfalls keine kompletten Potentialflächen benötigt werden. Stattdessen wird entlang einer krummlinigen Reaktionskoordinate gerechnet; orthogonal zu dieser werden dabei Normalmoden verwendet.

All diese Methoden erscheinen für das vorliegende Problem nicht flexibel genug. Daher wird hier der zunächst sehr naheliegend erscheinende Ansatz der direkten Interpolation von ab initio Punkten verfolgt. In der Praxis erweist sich dieses Verfahren allerdings als keineswegs trivial, da mathematisch gesehen die Interpolation höherdimensionaler Daten ein recht kompliziertes Problem darstellt, für das in der Regel ein dichtes Netz äquidistanter Stützstellen benötigt wird. Aus diesem Grund wurde diese Möglichkeit in der Vergangenheit meist höchstens für dreiatomige Moleküle eingesetzt.

Eine eigene Implementierung (siehe Anhang A) erlaubt hingegen die zuverlässige Interpolation *unregelmäßig* verteilter Datenpunkte; hierfür wurde der *Thin-Plate-Spline*-Algorithmus [35, 36, 37] verwendet, da er zum einen glatte Flächen mit stetigen Ableitungen liefert, zum anderen auch für unregelmäßig gestreute Daten leicht einsetzbar ist. Dies ermöglicht erst die nahezu mühelose Interpolation von ab initio Daten nach der Transformation auf reaktive Koordinaten, in denen kaum äquidistante Abstände erzwungen werden können – solche nicht auf einem regelmäßigen Gitter vorliegenden Datensätze bereiten den meisten Interpolationsroutinen erhebliche Probleme. Darüber hinaus genügt es, anstatt rechenintensiver dichter Scans eine deutlich

reduzierte Menge von Stützstellen zu betrachten, die jedoch alle ausgezeichneten Punkte der Flächen wie z.B. Minima enthält. Auf diese Weise wird die Konstruktion globaler Reaktionsflächen mit minimalem Rechenaufwand möglich. Natürlich hängt die Genauigkeit der interpolierten Potentialflächen von der Anzahl der verwendeten Stützstellen ab. Da in der vorliegenden Arbeit jedoch das (überwiegend qualitative) Verständnis der Dynamik im Vordergrund steht und keine spektroskopischen Größen ermittelt werden sollen, sind die Anforderungen in diesem Bereich moderat und können gut mit relativ wenigen Stützstellen erfüllt werden.

### 2.3.1 Potentialflächen

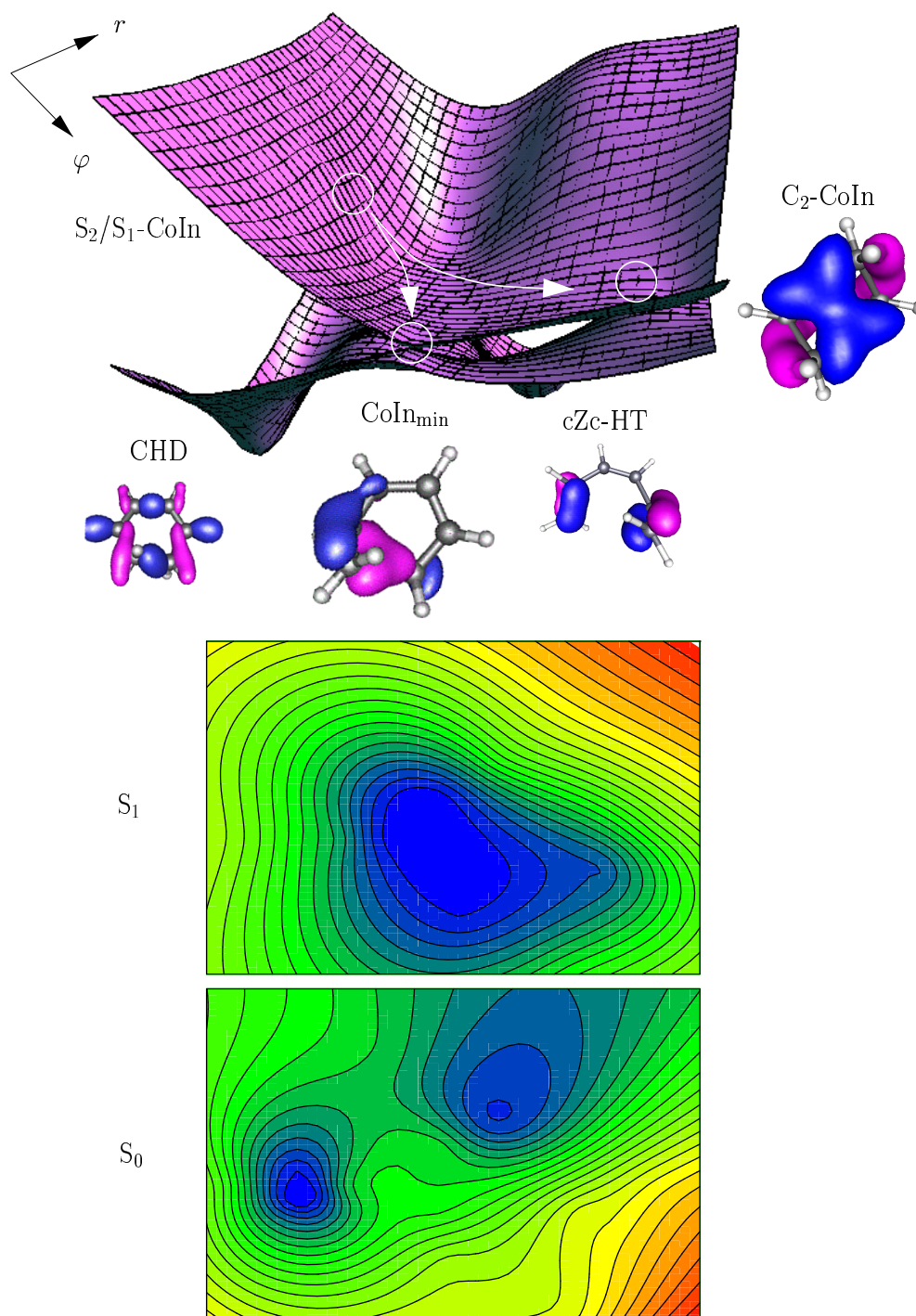
Bei der Konstruktion der Flächen für den Grund- und den ersten angeregten Zustand konnte von quantenchemischen ab initio-Studien von Olivucci *et al.* [20, 86, 49, 48, 46] profitiert werden. Diese Rechnungen wurden mit GAUSSIAN94 [41] auf dem CASSCF-Niveau unter Verwendung eines 6-31G\*-Basissatzes durchgeführt. Für markante Punkte wie z.B. Minima wurden dabei Geometrieoptimierungen im vollen Koordinatenraum ausgeführt, d.h. dass (eventuell unter bestimmten Nebenbedingungen) die Energie unter Variation aller Kernkoordinaten minimiert wird. Die Autoren haben darüber hinaus den Einfluss der dynamischen Elektronenkorrelation untersucht; zu diesem Zweck wurden an einigen Stellen CAS-PT2F-Werte berechnet. Gemäß [21, 49] beeinflusst dies zwar die absoluten Energien, ändert jedoch kaum etwas an der Topographie der Potentialflächen.

Neben der Bestimmung der Potentialminima wurden in [20, 48, 86, 46] entlang zweier ausgezeichneter Pfade ausgehend vom  $S_2/S_1$ -CoIn Geometrieoptimierungen durchgeführt: Zum einen entlang des Pfades minimaler Energie (MEP, von der englischen Bezeichnung *Minimum Energy Path*), zum anderen eine Energieoptimierung unter Beibehaltung der  $C_2$ -Symmetrie ( $C_2$ -MEP) (vgl. Abb. 2.13, dort sind beide MEPs eingezeichnet).

Alle verfügbaren CASSCF-Werte und Molekülstrukturen für die beiden interessierenden Potentialflächen wurden zunächst auf den reduzierten Teilraum projiziert, der von den in 2.2.1 eingeführten reaktiven Koordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$  aufgespannt wird. Da die bereits bekannten Punkte entlang der Pfade minimaler Energie liegen, sind einige Regionen des Koordinatenraumes (insbesondere die „Ecken“) nur schlecht oder gar nicht abgedeckt. Aus diesem Grund wurden im Laufe der vorliegenden Arbeit noch diverse zusätzliche Energiewerte berechnet. Die Rechnungen wurden ebenfalls auf CASSCF/6-31G\* Niveau mit GAUSSIAN94 durchgeführt. Dabei bestand der aktive Raum naheliegenderweise aus den sechs Elektronen und Orbitalen, die das  $\pi$ -System und die  $\sigma$ -Bindung bilden. Neben zusätzlichen Geometrien wurden auch zweidimensionale Scans um bereits optimierte Strukturen berechnet, dazu wurden die Koordinaten  $\alpha$  und  $\gamma$  bzw.  $\beta$  entsprechend den reaktiven Koordinaten  $r$  und  $\varphi$  variiert (zur Einschränkung auf diese beiden siehe Abschnitt 2.4). Da es sich hierbei lediglich um kleine Variationen der beiden Koordinaten handelt, konnte auf eine Nachoptimierung in allen anderen Dimensionen verzichtet werden: Man darf in diesem Fall davon ausgehen, dass die resultierenden Abweichungen in den Energien klein sind.

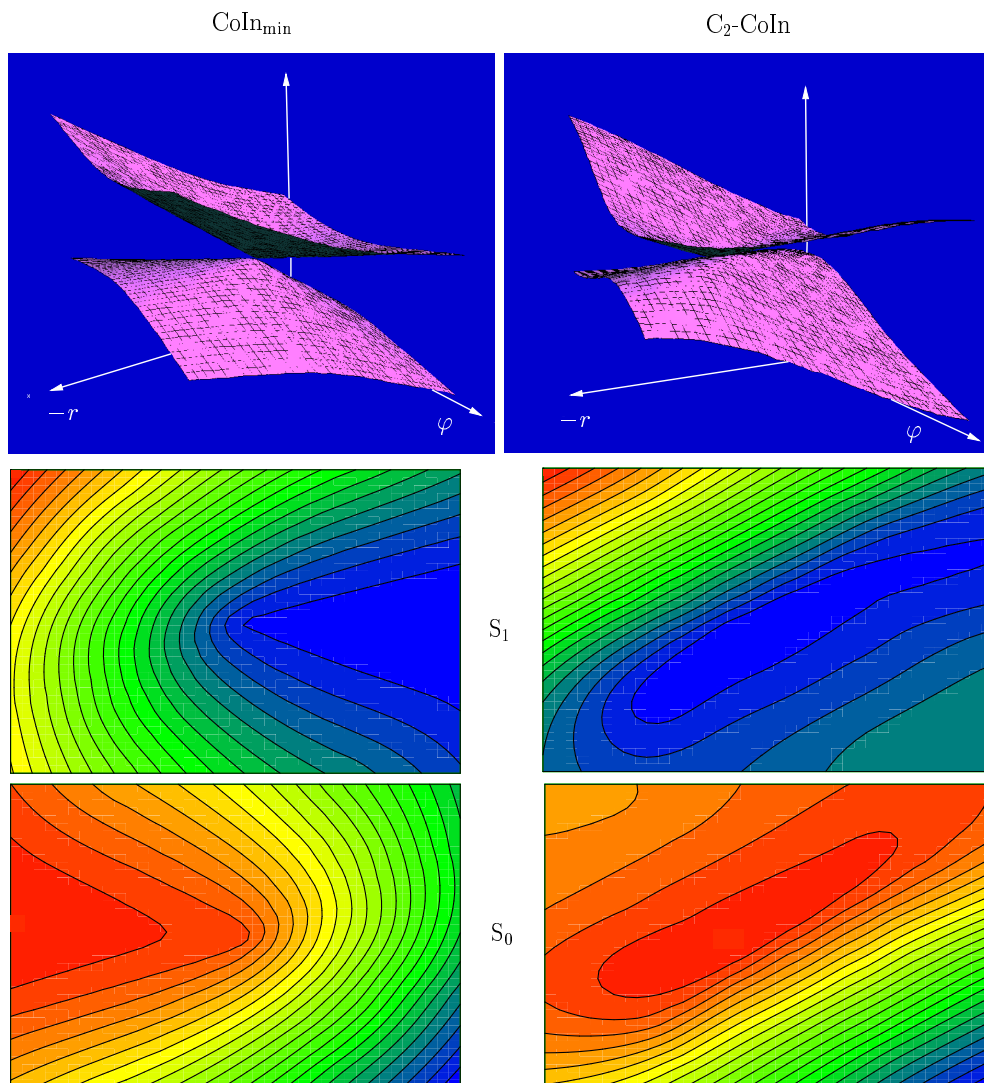
Im Anschluss an die Projektion auf den von  $r$  und  $\varphi$  aufgespannten Teilraum werden die Energiewerte in zwei Dimensionen interpoliert. Dafür wird die bereits erwähnte *Thin-Plate-Spline*-Methode (siehe Anhang A) eingesetzt, mit der in der Regel problemlos interpoliert werden konnte.

Abbildung 2.5 zeigt die resultierenden Potentialflächen für den Grund- und den ersten angeregten Zustand in Abhängigkeit von  $r$  und  $\varphi$ . Zwei konische Durchschneidungen, die die beiden Zustände koppeln und eine rasche Rückkehr in den Grundzustand zulassen, sind mit Kreisen



**Abbildung 2.5:** Aus ab initio-Daten interpolierte Potentialflächen für den Grund- und den ersten angeregten Zustand (dargestellt ist ein Bereich von  $r = 2.0 \dots 3.6 \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 1.8^\circ \dots 36.1^\circ$ ). Sowohl der Anfangspunkt für die Dynamik ( $S_2/S_1$ -CoIn) als auch die beiden konischen Schnitte (CoIn<sub>min</sub> und C<sub>2</sub>-CoIn), die eine Rückkehr zum Grundzustand ermöglichen, sind mit Kreisen markiert. Zusätzlich sind einige relevante Molekülorbitale dargestellt (Näheres siehe Text).

markiert: Mit  $\text{CoIn}_{\min}$  ist die energetisch tiefstliegende konische Durchschneidung bezeichnet, dort endet der oben erwähnte MEP. Dieser konische Schnitt liegt energetisch leicht über dem Minimum der  $S_1$ -Fläche und ist nicht identisch mit diesem. Der  $C_2$ -MEP führt hingegen zum  $C_2$ -CoIn, der einen energetisch höherliegenden, aber die  $C_2$ -Symmetrie erhaltenden Schnittpunkt darstellt. Letzterer wurde erst in den letzten Jahren von Olivucci *et al.* [86] gefunden; mittlerweile muss man davon ausgehen, dass sich zwischen beiden Entartungspunkten eine ganze Schnittlinie befindet, die im energetisch zugänglichen Bereich liegt [50]. Da jedoch erst kürzlich einige Punkte dieser Linie optimiert wurden, konnten sie in der vorliegenden Arbeit noch nicht berücksichtigt werden. Auf mögliche Auswirkungen soll an anderer Stelle (siehe Abschnitt 2.6) eingegangen werden.



**Abbildung 2.6:** Potentialflächen in der unmittelbaren Umgebung der beiden konischen Durchschneidungen (Ausschnitte wie in Abb. 2.8 und 2.9).

Weiterhin ist in Abb. 2.5 noch der Schnittpunkt der ersten und zweiten angeregten Fläche markiert und mit  $S_2/S_1$ -CoIn bezeichnet. An dieser Stelle wechselt das Wellenpaket nach der An-



regung und einer kurzen anfänglichen Bewegung auf der  $S_2$ -Fläche in den  $S_1$ -Zustand, sie markiert auch den Anfangspunkt für die im nächsten Abschnitt vorgestellten Dynamikrechnungen. Des Weiteren erkennt man die Grundzustandsgeometrien von CHD und cZc-HT (siehe [20]); sowohl für diese als auch für die beiden  $S_1/S_0$  konischen Schnitte sind zusätzlich die wesentlichen Molekülorbitale dargestellt. Das im CHD zur  $\sigma$ -Bindung beitragende Orbital trägt im Produkt Hexatrien zum  $\pi$ -System bei. Am asymmetrischen Schnitt spiegelt sich die für viele (asymmetrische) konische Durchschneidungen vorhergesagte Drei-Zentren-Bindung wider, wohingegen am symmetrischen Schnitt deutlich eine Vier-Zentren-Bindung zu erkennen ist. Durch Eindrehen des einen oder des anderen endständigen Kohlenstoffatoms ergeben sich zwei Möglichkeiten, ausgehend vom  $C_2$ -CoIn die Symmetrie zu brechen. Die Vier-Zentren-Bindung ergibt sich nun aus Symmetriegründen aus der Überlagerung der beiden dabei entstehenden Drei-Zentren-Bindungen.

In Abb. 2.6 ist jeweils ein Ausschnitt aus den Potentialflächen in der unmittelbaren Umgebung der konischen Durchschneidungen gezeigt. Insbesondere für den  $CoIn_{min}$  ist der Entartungspunkt sehr schön zu erkennen, darüber hinaus ist gut zu sehen, dass sich die Topographie der Flächen um die beiden Schnitte deutlich unterscheidet.

### 2.3.2 Nicht-adiabatische Kopplungen

Eine vollständige Beschreibung der Dynamik im Bereich konischer Durchschneidungen erfordert die Einbeziehung der nicht-adiabatischen Kopplungselemente aus Gl. (1.11), in diesem Fall zwischen dem Grund- und dem ersten angeregten Zustand. Die Entwicklung der Gesamtwellenfunktion in Born-Oppenheimer-Eigenzustände führt zu folgendem Hamiltonoperator für die Kernwellenfunktionen  $\Psi_{1,2}$  (vergleiche Abschnitt 1.1)

$$H\Psi(R) = \left\{ \begin{pmatrix} T_{nuc} & K_{12} \\ -K_{12} & T_{nuc} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1 & 0 \\ 0 & V_2 \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (2.22)$$

wobei  $T_{nuc}$  den kinetischen Kernanteil und  $V_{1,2}$  die Born-Oppenheimer-Potentiale (also die Eigenwerte der elektronischen Schrödingergleichung) bezeichnet. Der nicht-adiabatische Kopplungsterm

$$K_{12} = - \sum_j \frac{1}{m_j} \left( f_{12}^{(j)} \partial_{x_j} + \frac{1}{2} g_{12}^{(j)} \right), \quad (2.23)$$

der in der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt werden würde, spielt hier eine wesentliche Rolle.  $m_j$  bezeichnet die Masse des  $j$ -ten Atoms, die  $x_j$  sind kartesische Kernkoordinaten und  $f_{12}^{(j)}$  sowie  $g_{12}^{(j)}$  die in Abschnitt 1.1 eingeführten (nicht-adiabatischen) Ableitungskopplungen erster und zweiter Ordnung.

Üblicherweise werden Dynamikrechnungen in der Umgebung von konischen Durchschneidungen in der so genannten diabatischen Darstellung durchgeführt [27]. Im vorliegenden Fall ist dies allerdings aus verschiedenen Gründen nicht praktikabel:

Die Untersuchung soll sich auf die  $S_1/S_0$ -Relaxation einschließlich der Entwicklung zu den konischen Durchschneidungen hin konzentrieren. Um diesen gesamten Prozess zu verfolgen, muss ein recht großer Teil der Reaktionsflächen beschrieben werden. Zu diesem Zweck benötigt man Koordinaten, die der Beschreibung der gesamten Dynamik im angeregten Zustand angemessen sind; diese sind natürlich nicht notwendigerweise – und im Allgemeinen eher nicht –

identisch mit denjenigen, die für eine diabatische Beschreibung einer konischen Durchschneidung geeignet sind. Darüber hinaus müssen (mindestens) zwei konische Durchschneidungen gleichzeitig berücksichtigt werden. Dabei kann im Allgemeinen nicht erwartet werden, dass verschiedene Entartungspunkte in mehreren (hier sogar 36) Dimensionen den gleichen Verzweigungsraum besitzen. Selbst wenn es gelänge, eine gemeinsame diabatische Darstellung zu konstruieren (die nicht notwendigerweise existieren muss!), erscheinen Versuche in diese Richtung nicht gerade vielversprechend. Neben der Tatsache, dass dabei die für die Beschreibung der Dynamik in einiger Entfernung des Entartungspunktes wesentlichen reaktiven Koordinaten ignoriert werden müssten, wäre eine solche Beschreibung mit großer Wahrscheinlichkeit zu kompliziert für sinnvolle dynamische Rechnungen. Die Schwierigkeiten dürften dabei sowohl mit der Anzahl der Dimensionen als auch mit der Anzahl der zugänglichen Entartungspunkte ansteigen.

Aus diesen Gründen werden die nachfolgenden Rechnungen im adiabatischen Bild ausgeführt. Da die volle gekoppelte Schrödinger-Gleichung für die Kerne gelöst wird, sind Quanteneffekte wie Interferenzen oder Phaseneffekte automatisch enthalten, wobei allerdings bei der quantenchemischen Berechnung der nicht-adiabatischen Kopplungselemente auf eine konsistente Phasendefinition geachtet werden muss. Normalerweise verursacht die Tatsache, dass elektronische Wellenfunktionen nur bis auf eine konstante Phase definiert sind, keinerlei Probleme, da gewöhnlich lediglich Erwartungswerte von Operatoren betrachtet werden. Für einen beliebigen Operator  $A$  gilt

$$\tilde{\Phi} = e^{i\varphi} \Phi \quad (2.24)$$

$$\Rightarrow \langle \tilde{\Phi}_1 | A | \tilde{\Phi}_1 \rangle = e^{-i\varphi_1} e^{i\varphi_1} \langle \Phi_1 | A | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_1 | A | \Phi_1 \rangle. \quad (2.25)$$

Lediglich bei Nebendiagonalelementen wie z.B. nicht-adiabatischen Kopplungen muss man wegen

$$\langle \tilde{\Phi}_1 | A | \tilde{\Phi}_2 \rangle = e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)} \langle \Phi_1 | A | \Phi_2 \rangle \quad (2.26)$$

Vorsicht walten lassen. Für (wie in der Quantenchemie üblich) reell gewählte Wellenfunktionen kann  $\varphi$  lediglich die Werte 0 oder  $\pi$  annehmen, man muss also gegebenenfalls einen zufälligen Vorzeichenwechsel verhindern. Zu diesem Zweck wurden bei der quantenchemischen Berechnung normalerweise nur temporär gehaltene Informationen über die Wellenfunktion wie Orbitale und CI-Koeffizienten abgespeichert und als Anfangsdaten für Rechnungen an benachbarten Geometrien verwendet. Auf diese Art und Weise kann ein zufälliger Vorzeichenwechsel in der elektronischen Wellenfunktion in der Regel verhindert werden. Eine zusätzliche Überprüfung der optimierten Orbitale und Koeffizienten zeigte, dass so tatsächlich eine konsistente Phasendefinition erzwungen werden konnte.

Darüber hinaus erfordert die starke Lokalisierung der nicht-adiabatischen Kopplungselemente (vgl. Abbildung 2.8) viele Gitterpunkte bei der Wellenpaketpropagation und macht die nachfolgenden Dynamikrechnungen somit sehr zeitaufwändig.

Die nicht-adiabatischen Kopplungselemente

$$f_{12}^{(i)} = \langle \Phi_1 | \partial_{x_i} \Phi_2 \rangle \quad (2.27)$$

ergeben sich aus den elektronischen Wellenfunktionen  $\Phi_{1,2}$  bzw. ihren Ableitungen nach den kartesischen Kernkoordinaten  $x_i$ . Sie wurden unter Verwendung von MOLPRO [115] auf dem

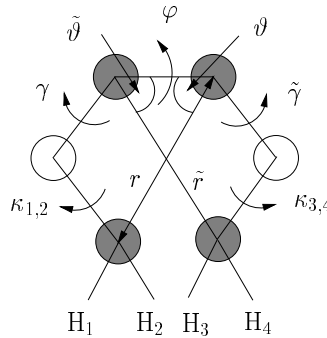
CASSCF-Niveau berechnet und anschließend mittels

$$\partial_{x_i} = \sum_j \frac{\partial q_j}{\partial x_i} \partial q_j \quad (2.28)$$

auf die in Kapitel 2.2.1 eingeführten reaktiven Koordinaten  $q_1 = r$ ,  $q_2 = \theta$ ,  $q_3 = \varphi$  transformiert (an dieser Stelle werden die  $g_{12}^{(i)}$  zunächst vernachlässigt, vgl. aber Abschnitt 2.5.1):

$$\begin{aligned} K_{12} &= - \sum_j \left( \sum_i \frac{1}{m_i} f_{12}^{(i)} \frac{\partial q_j}{\partial x_i} \right) \partial q_j \\ &= \sum_j \tilde{f}_{12}^{(j)} \partial q_j \\ \Rightarrow \tilde{f}_{12}^{(j)} &= - \sum_i \frac{1}{m_i} f_{12}^{(i)} \frac{\partial q_j}{\partial x_i}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Da die Kopplung überdies in einigen Koordinaten, die nicht in der Wellenpaketpropagation enthalten sind, recht ausgeprägt ist, wurden auch diese Anteile auf den durch  $r$  und  $\varphi$  aufgespannten Unterraum projiziert. Dies erfolgte für 9 zusätzliche Freiheitsgrade, die – abgesehen von der Kopplung – keine besondere Rolle für die Dynamik spielen:  $\gamma$ ,  $\tilde{\gamma}$ ,  $\tilde{r}$ ,  $\vartheta$ ,  $\tilde{\vartheta}$ , sowie  $\kappa_{1\dots 4}$ . Diese Freiheitsgrade sind in Abb. 2.7 dargestellt. Zu diesem Zweck werden die zusätzlichen



**Abbildung 2.7:** Koordinaten für die nicht-adiabatischen Kopplungselemente.  $\kappa_{1,2}$  beschreiben die Torsionswinkel der endständigen Wasserstoffatome  $H_1$  bzw.  $H_2$  zur Molekülebene,  $\kappa_{3,4}$  analog.

Koordinaten  $q_j$  ( $j \geq 3$ ) „quasi-statisch“ in Abhängigkeit von  $r$  und  $\varphi$  betrachtet:

$$q_j(r, \varphi) \Rightarrow \partial_{q_j} = \frac{\partial r}{\partial q_j} \partial_r + \frac{\partial \varphi}{\partial q_j} \partial_\varphi. \quad (2.30)$$

Mit der in Anhang A beschriebenen Interpolationsroutine bzw. einer Erweiterung, die aus der Interpolationsfunktion direkt die Ableitung berechnet, konnten dann  $\frac{\partial r}{\partial q_j}$  und  $\frac{\partial \varphi}{\partial q_j}$  bestimmt werden.

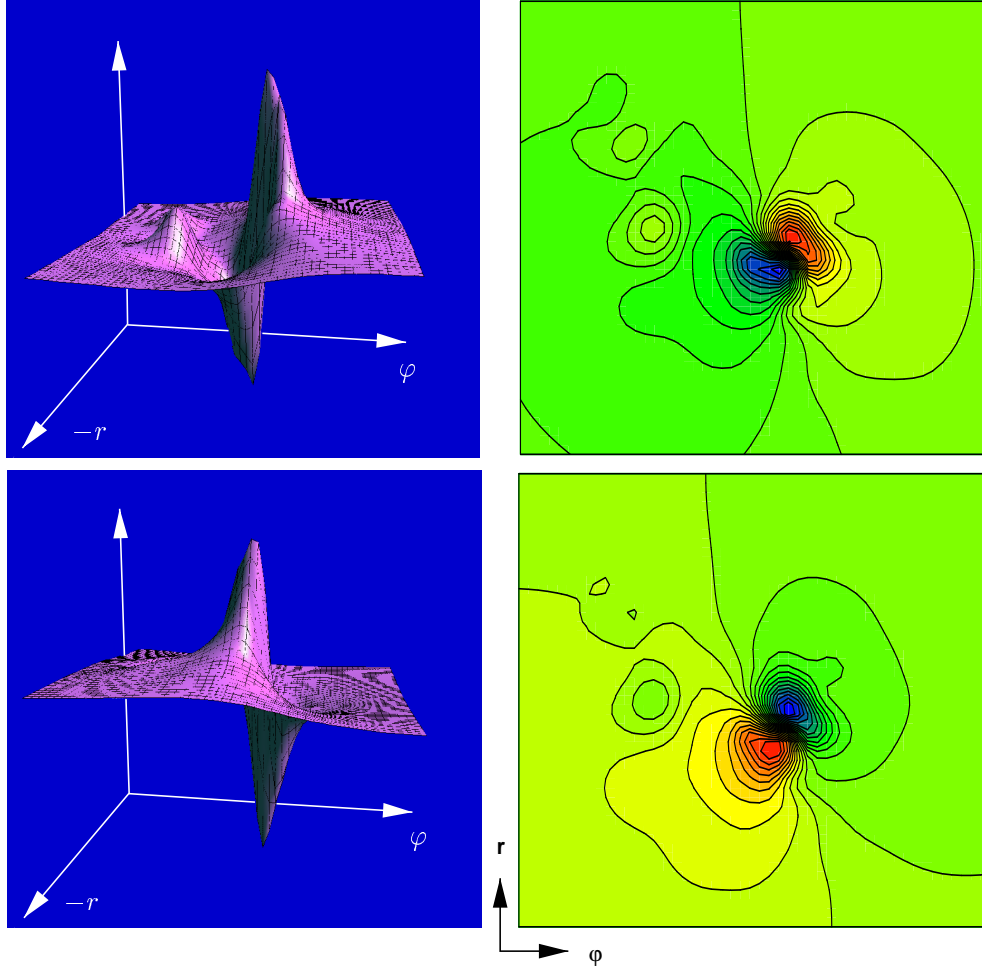
Mit diesem Ansatz ergibt sich

$$\tilde{f}_{12}^{(r)} = \sum_{q_j \neq \varphi} \tilde{f}_{12}^{(j)} \frac{\partial r}{\partial q_j} \quad (2.31)$$

$$\tilde{f}_{12}^{(\varphi)} = \sum_{q_j \neq r} \tilde{f}_{12}^{(j)} \frac{\partial \varphi}{\partial q_j}, \quad (2.32)$$

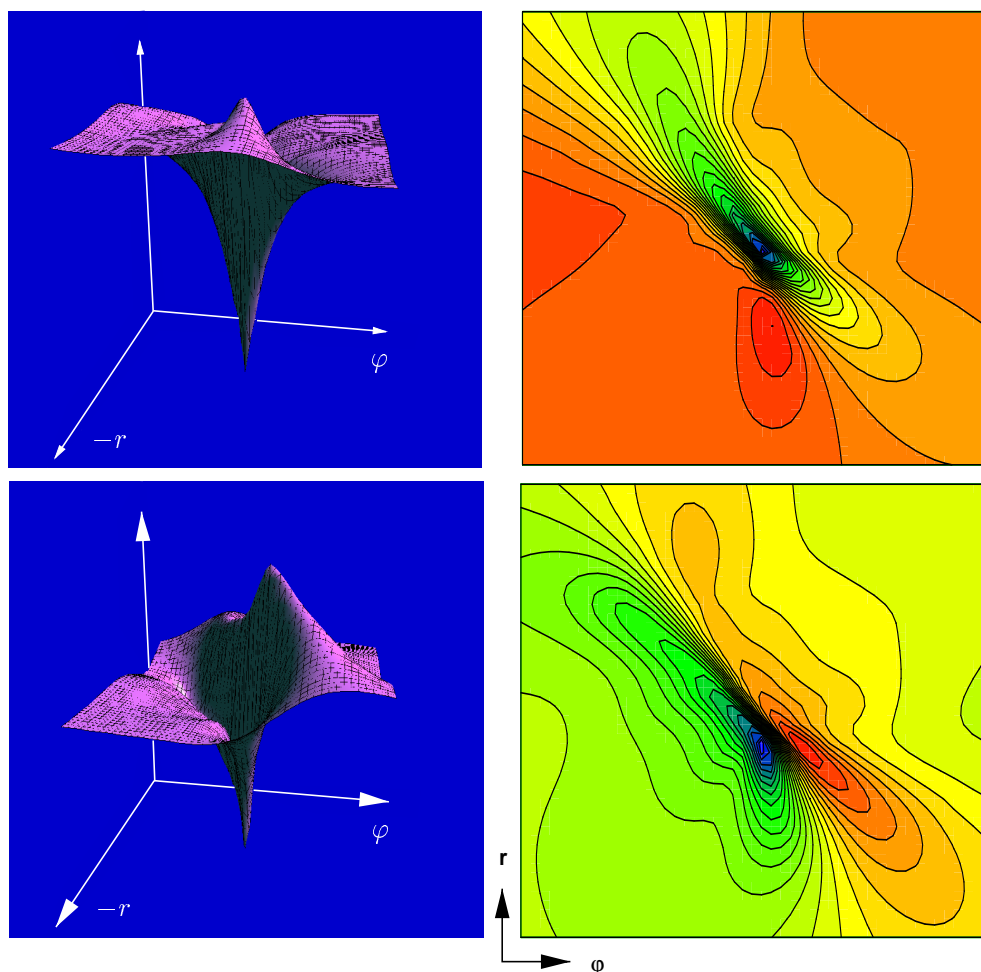
wobei die  $\tilde{f}_{12}^{(j)}$  analog Gl. (2.29) definiert sind.

Dieser Projektionsmethode liegt ein ähnliches Konzept zugrunde wie der bereits für die Potentialflächen verwendeten (siehe Abschnitt 2.3.1); auf diese Weise wird eine konsistente Beschreibung von Potential und Kopplung erreicht, die „statische“ Aspekte berücksichtigt und lediglich „dynamische“ Beiträge der nicht im betrachteten Unterraum enthaltenen Freiheitsgrade vernachlässigt.



**Abbildung 2.8:** Nicht-adiabatische Kopplungselemente  $\tilde{f}_{12}^{(r)}$  (oben) sowie  $\tilde{f}_{12}^{(\varphi)}$  (unten) in der unmittelbaren Umgebung des  $\text{CoIn}_{\min}$ . Die linke Spalte zeigt die Kopplungselemente in Abhängigkeit von  $r$  und  $\varphi$ , die rechte die entsprechenden Konturplots. Abgebildet ist ein Bereich von  $\Delta r = 0.02 \text{ \AA}$  sowie  $\Delta\varphi = 0.42^\circ$ .

Die resultierenden nicht-adiabatischen Kopplungselemente  $\tilde{f}_{12}^{(r)}$  und  $\tilde{f}_{12}^{(\varphi)}$  sind in den Abbildungen 2.8 und 2.9 dargestellt. Mit ihren ausgeprägten Spitzen zeigen sie das typische Verhalten in der Nähe von Entartungspunkten, wobei die Kopplung um den  $\text{CoIn}_{\min}$  viel stärker lokalisiert ist als diejenige um den  $\text{C}_2\text{-CoIn}$ . Die in 2.8 erkennbaren kleineren Maxima von  $\tilde{f}_{12}^{(r)}$  rühren von der beschriebenen Projektion her, sie stellen Beiträge der zusätzlich berücksichtigten Freiheitsgrade dar.



**Abbildung 2.9:** Nicht-adiabatische Kopplung in der Umgebung des  $C_2$ -CoIn analog zu Abbildung 2.8. Der Ausschnitt erstreckt sich über  $\Delta r = 0.06 \text{ \AA}$  und  $\Delta\varphi = 1^\circ$ .

## 2.4 Quantendynamik auf der $S_1$ -Fläche

In einem ersten Schritt wird die Dynamik auf der  $S_1$ -Fläche ohne die Kopplungen mit dem Grundzustand untersucht. Dabei wird das in Kapitel 2.2 vorgestellte reduzierte Modell zunächst weiter eingeschränkt. Die relative Änderung des Winkels  $\vartheta$  ist deutlich kleiner als diejenige der beiden anderen Koordinaten, sodass es vorläufig genügen sollte, die kinetischen Anteile für die  $C_2$ -symmetrische Koordinate  $\varphi$  und die asymmetrische Koordinate  $r$  zu berücksichtigen. Auf diese Weise wird nur der kinetische Anteil für  $\vartheta$  vernachlässigt, da der potentielle Anteil in den den Potentialflächen zugrundeliegenden quantenchemischen Rechnungen mit optimiert wurde.

Im Folgenden steht die Untersuchung der Dynamik im  $S_1$ -Zustand hin zu den konischen Durchschnitten im Mittelpunkt. Um diese zu untersuchen, wird die Zeitentwicklung des Systems beginnend mit einem zweidimensionalen Gaußpaket am  $S_2/S_1$ -CoIn verfolgt.

### 2.4.1 Anfangsbedingungen

Bei der Photoanregung von CHD mit ultrakurzen – im Grenzfall unendlich kurzen – Laserpulsen wird das Grundzustandswellenpaket nahezu unverändert in den zweiten angeregten Zustand transferiert. Dort wird das System anfänglich in Richtung des  $S_2/S_1$ -CoIn beschleunigt, wo dann der Wechsel zur ersten angeregten Fläche stattfindet (vgl. Abb. 2.1). Weil dies innerhalb sehr kurzer Zeiten passiert, darf man annehmen, dass das Wellenpaket nicht besonders stark verändert wird und daher im Wesentlichen noch dem ursprünglichen Grundzustandspaket entspricht. Daher kann das Anfangswellenpaket durch ein Gaußpaket, dessen Breiten denjenigen im Grundzustand entsprechen, modelliert werden.

Um den möglichen Einfluss des  $S_2/S_1$ -Übergangs zu berücksichtigen, wurden nun Rechnungen für verschiedene Breiten des Anfangswellenpakets durchgeführt. Die gewählten Parameter liegen jedoch alle in der Größenordnung, die durch die Breite des CHD-Grundzustandswellenpaket vorgegeben ist. Dabei werden auch verschiedene Quotienten  $\Delta r/\Delta\varphi$  berücksichtigt, sodass auch eine gewisse Bandbreite an Anfangsformen repräsentiert ist. Gleichzeitig erlaubt dieses Vorgehen einen Einblick in die Frage, inwieweit die Dynamik durch die Präparation des Ausgangszustandes beeinflusst werden kann.

Die Grundzustandsbreiten  $\Delta r$  und  $\Delta\varphi$  können recht einfach abgeschätzt werden, indem man an die Grundzustandsfläche um die Gleichgewichtsgeometrie des CHD verschiedene Modellpotentiale anpasst. Dazu dient entweder ein modifiziertes Morse-Potential

$$V = D \left( 1 - e^{-\sqrt{a_r(r-r_0)^2 + a_\varphi(\varphi-\varphi_0)^2}} \right)^2 + V_0 \quad (2.33)$$

oder ein harmonisches Potential

$$V = a_r(r - r_0)^2 + a_\varphi(\varphi - \varphi_0)^2 + V_0. \quad (2.34)$$

Die Eigenfunktion  $\phi_0$  des harmonischen Oszillators (unter Verwendung atomarer Einheiten,  $\hbar = 1$ )

$$\phi_0 \propto e^{-\frac{m\omega}{2}x^2} \quad (2.35)$$

hat die Breite

$$\Delta x = \sqrt{\frac{1}{m\omega}}. \quad (2.36)$$

Für beide Potentiale erhält man

$$\omega_{r,\varphi} = \sqrt{\frac{2Da_{r,\varphi}}{m_{r,\varphi}}} \quad (2.37)$$

aus den Fitparametern  $a_{r,\varphi}$  und  $D$  ( $D = 1$  für das harmonische Potential).  $\Delta r$  und  $\Delta\varphi$  ergeben sich daher zu

$$\Delta r, \varphi = \left( \frac{1}{2Da_{r,\varphi}m_{r,\varphi}} \right)^{1/4}. \quad (2.38)$$

Benutzt man die aus

$$\frac{1}{2m_r} = \frac{B}{2} \quad (2.39)$$

$$\frac{1}{2m_\varphi} = \frac{1}{2\sin^2\vartheta} \left( \frac{B}{r^2} + \frac{\tilde{B}}{\tilde{r}^2} \right) \quad (2.40)$$

resultierenden Massen  $m_r = 18218$  au und  $m_\varphi = 201534$  au sowie für  $\vartheta$  und  $r$  die der Gleichgewichtsgeometrie von CHD entsprechenden Werte, so ergeben sich in beiden Fällen ähnliche Breiten:  $\Delta r \approx 0.07$  au und  $\Delta\varphi \approx 0.014$ .

### 2.4.2 Wellenpaketdynamik

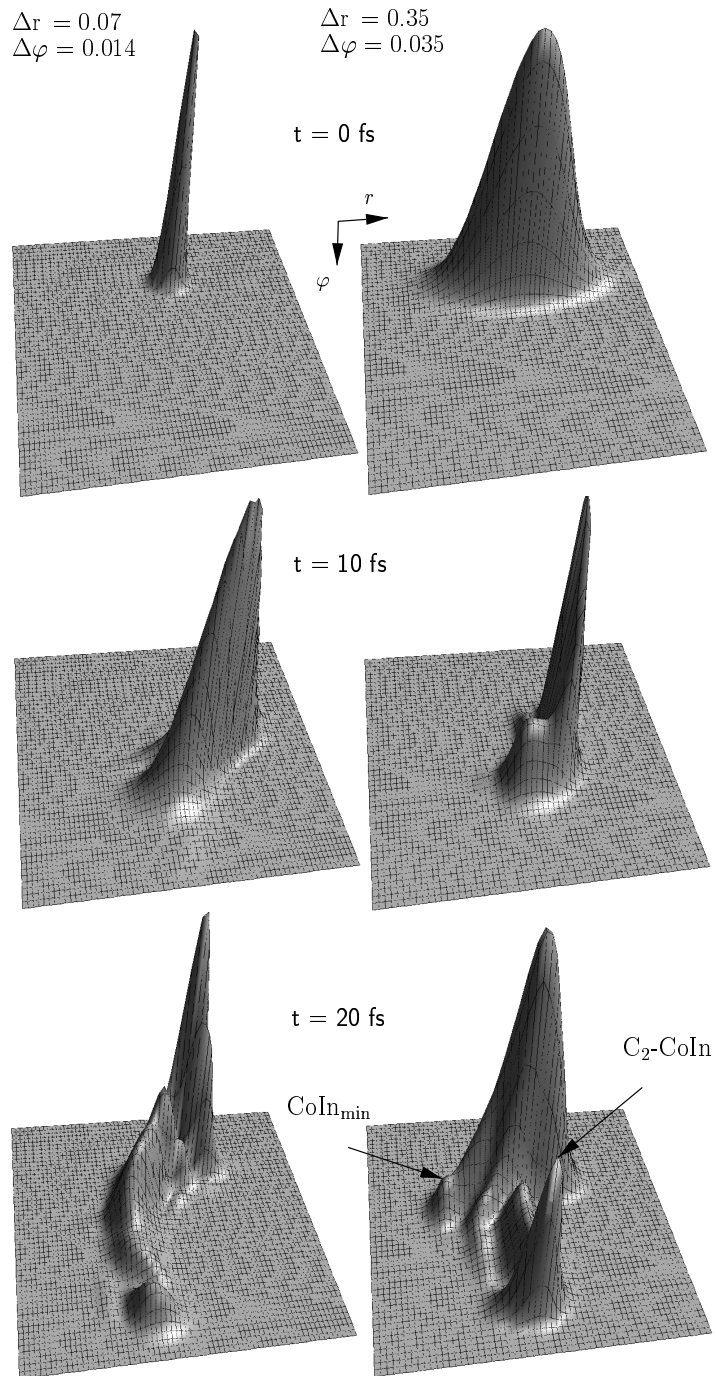
Als Anfangszustand für die Wellenpaketdynamik wird, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, eine Gaußfunktion gewählt, die um den S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub>-CoIn lokalisiert ist. Für die Gaußbreiten wird ein Bereich von  $\Delta r = 0.035 - 0.35$  au sowie  $\Delta\varphi = 0.007 - 0.035$  um die zuvor abgeschätzten Grundzustandsbreiten (siehe Abschnitt 2.4.1) untersucht, was grob der Laseranregung mit unterschiedlichen Pulslängen entspricht.

Für alle untersuchten Anfangsbedingungen zeigt sich eine Oszillation entlang der  $\varphi$ -Richtung, deren Periode zwischen 20 und 30 fs liegt. Gleichzeitig beobachtet man in der asymmetrischen Koordinate  $r$  eine Verbreiterung bzw. ein Zusammenziehen (je nach Anfangsbreite) des Wellenpaketes in etwa 10 fs. Die Zeitskala dieser Oszillationen stimmt mit der in [21] angegebenen gut überein, dort werden  $2349 \text{ cm}^{-1}$  entsprechend 14 fs genannt.

Bereits während sich das Wellenpaket auf die beiden Durchschnitten mit dem Grundzustandspotential zu bewegt, beginnt es sich zu verzweigen. Die Schnitte werden erstmals nach ca. 10-30 fs erreicht. Abbildung 2.10 zeigt exemplarisch, wie durch diese Aufspaltung sowohl der C<sub>2</sub>-CoIn als auch der CoIn<sub>min</sub> erreicht werden.

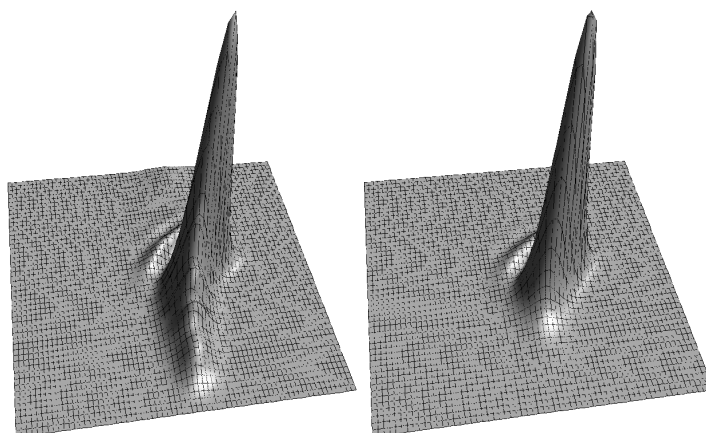
Diese bereits im angeregten Zustand stattfindende Verzweigung des Wellenpaketes hängt sowohl von den Breiten als auch der genauen Lokalisierung des Anfangswellenpaketes ab; im Großen und Ganzen gilt: je schmaler  $\Delta\varphi$  ursprünglich ist, desto größer ist auch der Anteil, der den C<sub>2</sub>-CoIn erreichen kann (vgl. Abb. 2.11). Andererseits bewirkt bereits eine leichte Verschiebung des Startpunktes hin zum Minimum der S<sub>1</sub>-Fläche eine Verringerung dieses Anteils.

Eine genaue Betrachtung der für die Dynamikrechnungen verwendeten reduzierten Potentialflächen (vgl. Abb. 2.5) hilft beim Verständnis dieser Beobachtungen. Ausgehend vom S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub>-CoIn wird das Wellenpaket zunächst auf das S<sub>1</sub>-Minimum (das so genannte perizyklische Minimum) hin beschleunigt. Zwischen diesem und dem CoIn<sub>min</sub> ist die Potentialfläche zwar sehr flach, allerdings ist eine recht große Auslenkung entlang der asymmetrischen Koordinate  $r$  nötig, um dorthin zu gelangen. Andererseits befindet sich der C<sub>2</sub>-CoIn eher in Richtung der ursprünglichen Beschleunigung, er liegt dafür aber energetisch deutlich höher. Aus diesem Grund kann er von höherenergetischen Anteilen leichter erreicht werden, was erklärt, weshalb geringere Anfangsbreiten in der symmetrischen Richtung zu einer besseren Erreichbarkeit des C<sub>2</sub>-CoIn führen. Das Verzweigungsverhältnis hängt jedoch nicht ausschließlich von  $\Delta\varphi$  ab, sondern auch von verschiedenen anderen Parametern wie z.B. dem Verhältnis der Anfangsbreiten oder dem genauen Startpunkt. Außerdem übt die Oszillation entlang der asymmetrischen Koordinate  $r$  einen gewissen Einfluss aus, sie kann sogar die Erreichbarkeit von CoIn<sub>min</sub> herabsetzen – wenn nämlich das Wellenpaket während der  $\varphi$ -Oszillation beim Passieren von CoIn<sub>min</sub> gerade schmal in  $r$  ist.



**Abbildung 2.10:** Entwicklung des Wellenpaketes auf der  $S_1$ -Fläche für zwei verschiedene Anfangspräparationen. Nach etwa 10 fs nähert sich das System dem Umkehrpunkt entlang der  $\varphi$ -Richtung, nach etwa 20 fs sind beide konischen Schnitte erreicht. Zu diesem Zeitpunkt hat sich das Wellenpaket bereits verzweigt, die durch Pfeile markierten Teilpakete befinden nahezu exakt an den Stellen der beiden Entartungspunkte.





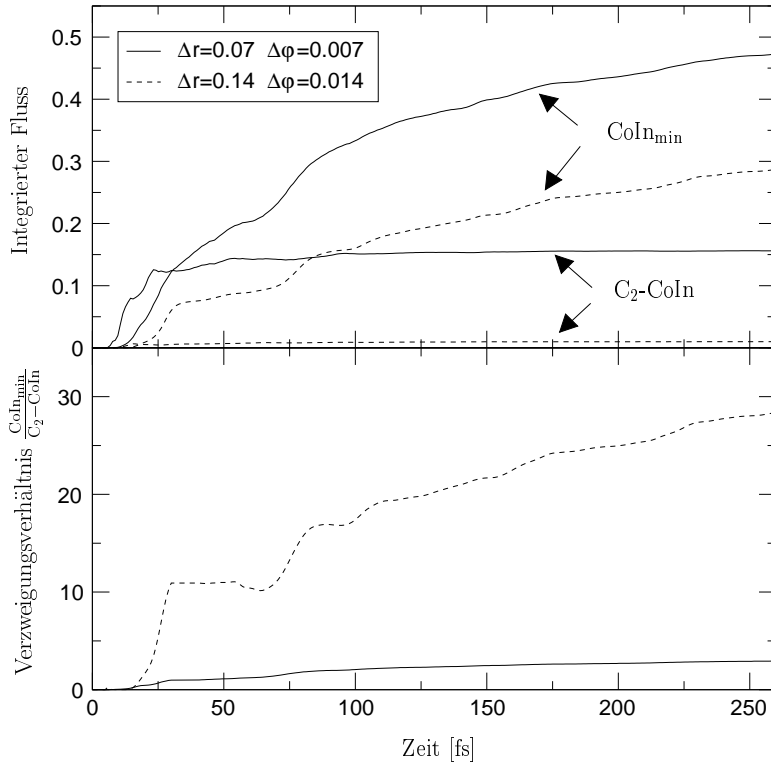
**Abbildung 2.11:** Momentaufnahmen der  $S_1$ -Dynamik am Umkehrpunkt nach etwa 10 fs. Die Anfangswellenpakete unterscheiden sich lediglich in  $\Delta\varphi$ , wobei das linke mit  $\Delta\varphi = 0.007$  um einen Faktor 2 schmäler ist (rechts:  $\Delta\varphi = 0.014$ ,  $\Delta r = 0.14$  für beide). In diesem Fall erreicht ein größerer Anteil den  $C_2$ -CoIn (gleiche Orientierung wie in Abb. 2.10).

Im Hinblick auf die Verzweigung im angeregten Zustand wurde – wie schon erwähnt – ein weiterer Parameterbereich für die Anfangsbreiten des Wellenpaketes untersucht, der in etwa den unterschiedlichen Anfangspräparationen durch verschiedene Laserpulse bei der Anregung entspricht. Eine grobe Abschätzung für den Fluss durch die konischen Durchschneidungen ergibt sich durch „Aufsummieren“ all derjenigen Teile des angeregten Wellenpaketes, die den Bereich eines Entartungspunktes erreichen. Auf diese Weise erhält man – unter der Annahme eines schnellen Transfers zum Grundzustand in der Umgebung einer konischen Durchschneidung – eine ungefähre Abschätzung für das Verzweigungsverhältnis.

Abbildung 2.12 zeigt den integrierten Fluss, der den  $\text{CoIn}_{\min}$  und den  $C_2$ -CoIn erreicht sowie das resultierende Verzweigungsverhältnis für zwei unterschiedliche Parametersätze. Der Einfluss der Anfangsbedingungen ist deutlich zu erkennen, das Verhältnis kann von ca. 3:1 bis etwa 30:1 variiert werden, was eine so genannte *passive Kontrolle* erlaubt: Nach der Anregung entwickelt sich das System „frei“ gemäß dem zugrundeliegenden Hamiltonoperator, der Einfluss von außen beschränkt sich auf die Anfangspräparation mittels eines geeigneten Laserpulses, der die gewünschte Dynamik initiiert.

Für die beiden Wellenpakete aus Abb. 2.10 wurde der Erwartungswert des Ortsoperators im Verlauf der Propagation berechnet, der sich im Gegensatz zu den ausgedehnten Wellenpaketen entlang einer einfachen Trajektorie bewegt. Abbildung 2.13 zeigt die so erhaltenen mittleren Positionen zusammen mit den bereits in Abschnitt 2.3.1 erwähnten Pfaden minimaler Energie; die Zeitentwicklung ist nach 119 fs für das schmale Wellenpaket (durchgezogene Linie), nach 59 fs für das andere abgebrochen.

In Abb. 2.13 erkennt man die anfängliche Beschleunigung des noch  $C_2$ -symmetrischen Moleküls parallel zum  $C_2$ -MEP, die aber bald zum absoluten MEP hin dreht. Auch wenn Abb. 2.10 zeigt, dass Teile des Wellenpaketes zu beiden konischen Durchschneidungen gelangen, so erreicht die mittlere Position doch keinen von ihnen. Stattdessen führt der Ortserwartungswert eine deutlich gedämpfte Oszillation zwischen den beiden MEPs durch. Dies ist gut nachvollziehbar, wenn man bedenkt, dass hochenergetische Teile des Wellenpaketes sehr schnell die Entartungspunkte erreichen und dort zum Grundzustand „wechseln“ (d.h. an dieser Stelle weg-

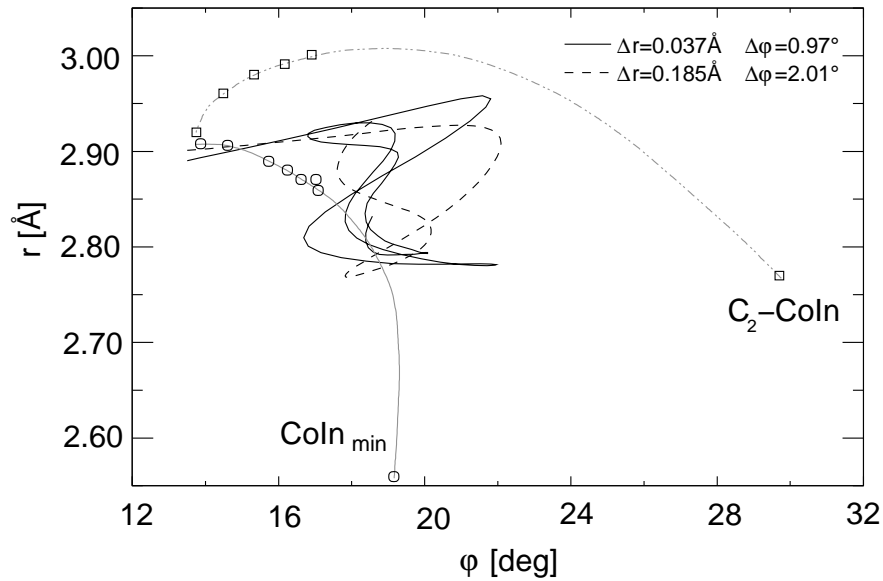


**Abbildung 2.12:** Verzweigung des Wellenpaketes im angeregten Zustand. Das obere Bild zeigt für zwei unterschiedliche Anfangswellenpakete den integrierten Fluss, der die beiden konischen Schnitte erreicht (siehe Text). Den Einfluss der Anfangsbedingungen erkennt man noch besser im entsprechenden Verzweigungsverhältnis (untere Abbildung), das etwa um einen Faktor 10 variiert.

gedämpft werden), sodass sie zum Mittelungsprozess nicht mehr beitragen. Übrig bleiben niederenergetischere Anteile, die sich längere Zeit in der Nähe des Potentialminimums aufhalten.

Aus der Beobachtung der Entwicklung zu den beiden konischen Durchschneidungen zwischen  $S_1$  und  $S_0$  hin kann nicht direkt auf die für den Übergang zum Grundzustand benötigte Zeit geschlossen werden. Nichtsdestotrotz erkennt man, dass die konischen Durchschneidungen innerhalb von maximal 30 fs erreicht werden. Weitere Untersuchungen zeigen, dass nach etwa 200 fs, innerhalb derer mehrere Oszillationen im angeregten Zustand stattgefunden haben, 30-70 % des Wellenpaketes einen der beiden Entartungspunkte erreicht haben. Die große Variation spiegelt die große Bandbreite der untersuchten Anfangsbedingungen in Kombination mit der Sensitivität des induzierten photochemischen Prozesses auf die Anfangspräparation wider. Die Zeitskala erscheint kompatibel mit experimentellen Ergebnissen: Experimente in der Gasphase ergeben eine Lebensdauer des  $S_1$ -Zustandes von etwa 80 fs; das Photoprodukt cZc-Hexatrien wird in etwa 200 fs gebildet [44, 111]. In Lösung wurde eine Zeitskala von  $(250 \pm 100)$  fs für das Erscheinen von cZc-Hexatrien angegeben [89].

In vorangegangenen Studien wurde in der Regel nur ein Entartungspunkt mit dem Grundzustand (entsprechend  $\text{CoIn}_{\min}$ ) angenommen, die Verzweigung wurde demnach der Form der  $S_0$ -Fläche in der Umgebung dieses Schnittes zugeschrieben. Im Gegensatz dazu wird hier eine



**Abbildung 2.13:** Ortserwartungswerte der Wellenpakete aus Abb. 2.10 (schwarze Linien) sowie Pfade minimaler Energie (MEP: graue durchgezogene Linie und  $C_2$ -MEP: graue durchbrochene Linie) in reduzierten Koordinaten. Entlang beider MEPs stellt der letzte Datenpunkt vor dem jeweiligen Entartungspunkt das entsprechende (absolute oder  $C_2$ -) Minimum der  $S_1$ -Fläche dar. Dort ist die Potentialfläche sehr flach, was die Optimierung weiterer Punkte sehr erschwert [48]; die grauen Linien dienen lediglich der Übersichtlichkeit. Die Anfangswellenpakete sind beide um den  $S_2/S_1$ -CoIn bei ( $r = 2.9 \text{ Å}$ ,  $\varphi = 14^\circ$ ) zentriert, der leichte Unterschied rührt von der Mittelwertbildung in nicht-kartesischen Koordinaten her.

Aufspaltung des Wellenpaketes bereits im angeregten Zustand beobachtet, was der Erreichbarkeit von mindestens zwei konischen Durchschneidungen zuzuschreiben ist. Natürlich wird nach der Rückkehr zum Grundzustand an beiden Stellen eine weitere Verzweigung stattfinden. Wie Abb. 2.5 zu entnehmen ist, unterscheidet sich die Topographie der Potentialflächen in der jeweiligen Umgebung der beiden Kreuzungspunkte recht stark. Berücksichtigt man darüber hinaus die unterschiedliche räumliche Lage in Bezug auf die Gleichgewichtsgeometrien von CHD und cZc-HT, so darf man erwarten, dass diese nachfolgende Aufspaltung an den beiden konischen Durchschneidungen verschieden sein wird. Aus diesem Grund sollte es möglich sein, die schlussendliche Produktausbeute durch Manipulation der Verzweigung im angeregten Zustand zu beeinflussen.

## 2.5 Quantendynamik mit gekoppelten Flächen

Um die in den vorangegangenen Abschnitten entwickelte Vorstellung des Relaxationsprozesses zu überprüfen, muss die vollständige Dynamik unter Berücksichtigung des Grund- und ersten angeregten Zustandes sowie der nicht-adiabatischen Kopplung untersucht werden.

### 2.5.1 Hermitizität des Hamiltonoperators

Bevor die eigentlichen Dynamikrechnungen vorgestellt werden, soll an dieser Stelle noch ein Problem diskutiert werden, das bei Rechnungen im diabatischen Bild nicht auftritt.

Üblicherweise gelten die zweiten Ableitungsterme der Kopplung  $g_{12}^{(j)}$  als deutlich kleiner im Vergleich zu den ersten Ableitungstermen und werden daher meist für vernachlässigbar gehalten. Dies führt aber im adiabatischen Bild zu einem nicht hermiteschen Hamiltonoperator; genauer gesagt ist der Kopplungsanteil

$$K^{(j)} = \tilde{f}_{12}^{(j)} \partial_{q_j} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

nicht hermitesch. Dies kann man leicht zeigen, wenn man

$$\left(\tilde{f}_{12}^{(j)}\right)^\dagger = \tilde{f}_{12}^{(j)}, \quad (2.42)$$

$$(\partial_{q_j})^\dagger = -\partial_{q_j} \quad (2.43)$$

$$\text{sowie} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}^\dagger = - \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

berücksichtigt. Damit folgt aus der Forderung  $K^{(j)} = (K^{(j)})^\dagger$  zunächst, dass

$$K_{12}^{(j)} = \tilde{f}_{12}^{(j)} \partial_{q_j} \stackrel{!}{=} - \left(K_{12}^{(j)}\right)^\dagger \quad (2.45)$$

gelten muss.

Für einen Operator  $A = BC$  mit  $B^\dagger = B$  und  $C^\dagger = -C$  gilt nun aber

$$A^\dagger = (BC)^\dagger = C^\dagger B^\dagger = -CB \quad (2.46)$$

$$= -CB + BC - BC \quad (2.47)$$

$$= -BC + [B, C], \quad (2.48)$$

d.h. also

$$A = -A^\dagger \Leftrightarrow [B, C] = 0. \quad (2.49)$$

Im vorliegenden Fall vertauschen  $B = \tilde{f}_{12}^{(j)}$  und  $C = \partial_{q_j}$  jedoch nicht, sodass  $K_{12}^{(j)}$  nicht antihermitesch und damit der gesamte Hamiltonoperator nicht hermitesch ist.

Um diesen Artefakt zu vermeiden, muss zumindest der nicht hermitesche Anteil kompensiert werden. Dies kann man durch Antisymmetrisieren von  $A = \tilde{f}_{12}^{(j)} \partial_{q_j}$  erreichen:

$$\tilde{A} = \frac{A - A^\dagger}{2} = A - \frac{1}{2}[B, C] \quad (2.50)$$

$$\Rightarrow \tilde{A}^\dagger = -\tilde{A}. \quad (2.51)$$

Konkret führt dies wegen

$$[f, \partial_q] \Psi = f \partial_q \Psi - (\partial_q f) \Psi = f \partial_q \Psi \quad (2.52)$$

$$= -(\partial_q f) \Psi \quad (2.53)$$

auf folgende Ergänzung:

$$\tilde{f}_{12}^{(j)} \partial_{q_j} \rightarrow \tilde{f}_{12}^{(j)} \partial_{q_j} + \frac{1}{2} \partial_{q_j} \tilde{f}_{12}^{(j)}. \quad (2.54)$$

Dies ist nun jedoch genau der erste Teil der Zerlegung (1.17)

$$g_{12}^{(j)} = \partial_{x_i} f_{12}^{(j)} + h_{12}^{(j)}; \quad (2.55)$$

man erhält

$$\tilde{K}_{12} \approx \sum_j \left( \tilde{f}_{12}^{(j)} \partial_{q_j} + \frac{1}{2} \partial_{q_j} \tilde{f}_{12}^{(j)} \right), \quad (2.56)$$

wobei nun lediglich der hermitesche Teil  $h_{12}^{(j)} = \langle \partial_{x_j} \Phi_1 | \partial_{x_j} \Phi_2 \rangle$  von  $g_{12}^{(j)}$  vernachlässigt wird. Bei genauerer Betrachtung des zugrundeliegenden Problems erkennt man, dass darüber hinaus noch Randeﬀekte des endlichen Gitters eine Rolle spielen. Auf sie wird im Anhang B näher eingegangen werden. Hier soll nur kurz bemerkt werden, dass der Ableitungsoperator  $\partial_{q_j}$  auf einem endlichen Gitter nicht antihermitesch ist und deshalb entstehende Randeﬀekte explizit berücksichtigt werden müssen, um die Hermitizität des Hamiltonoperators zu garantieren.

Unter Berücksichtigung aller bislang erwähnten Aspekte ist es dann möglich, die Wellenpaketdynamik in der adiabatischen Darstellung zu behandeln.

### 2.5.2 Gekoppelte Wellenpaketdynamik

Im folgenden Abschnitt werden die „vollen“ numerischen Simulationen vorgestellt, die sowohl den Grund- als auch den ersten angeregten Zustand umfassen sowie die nicht-adiabatische Kopplung  $\tilde{K}_{12}$  (siehe Abb. 2.8 und 2.9) zwischen ihnen berücksichtigen. Diese Rechnungen wurden auf einem Gitter mit 352x416 Punkten durchgeführt, das einen Bereich von  $r = 4.2 - 6.3$  au,  $\varphi = 0.01 - 0.8$  abdeckt.

Die Propagation startet wieder am  $S_2/S_1$ -CoIn mit einem Gaußpaket, dessen Breiten ( $\Delta r = 0.07$  au,  $\Delta\varphi = 0.014$ ) in etwa einer instantanen Anregung entsprechen (vgl. Abschnitt 2.4.1). Bis das System die  $S_1$ -Fläche erreicht, verfügt es bereits über einen Impuls, der der Energielücke zwischen dem  $S_2$ -Franck-Condon-Punkt und  $S_2/S_1$ -CoIn entspricht. Aus diesem Grund wird das Anfangswellenpaket mit diesem Impuls versehen. Geht man davon aus, dass die Beschleunigung auf der  $S_2$ -Fläche hauptsächlich in  $\varphi$ -Richtung erfolgt, so kann der Impuls durch

$$p_\varphi = \sqrt{\frac{2\Delta E \sin^2 \vartheta}{\frac{B}{r^2} + \frac{\tilde{B}}{\tilde{r}^2}}} \quad (2.57)$$

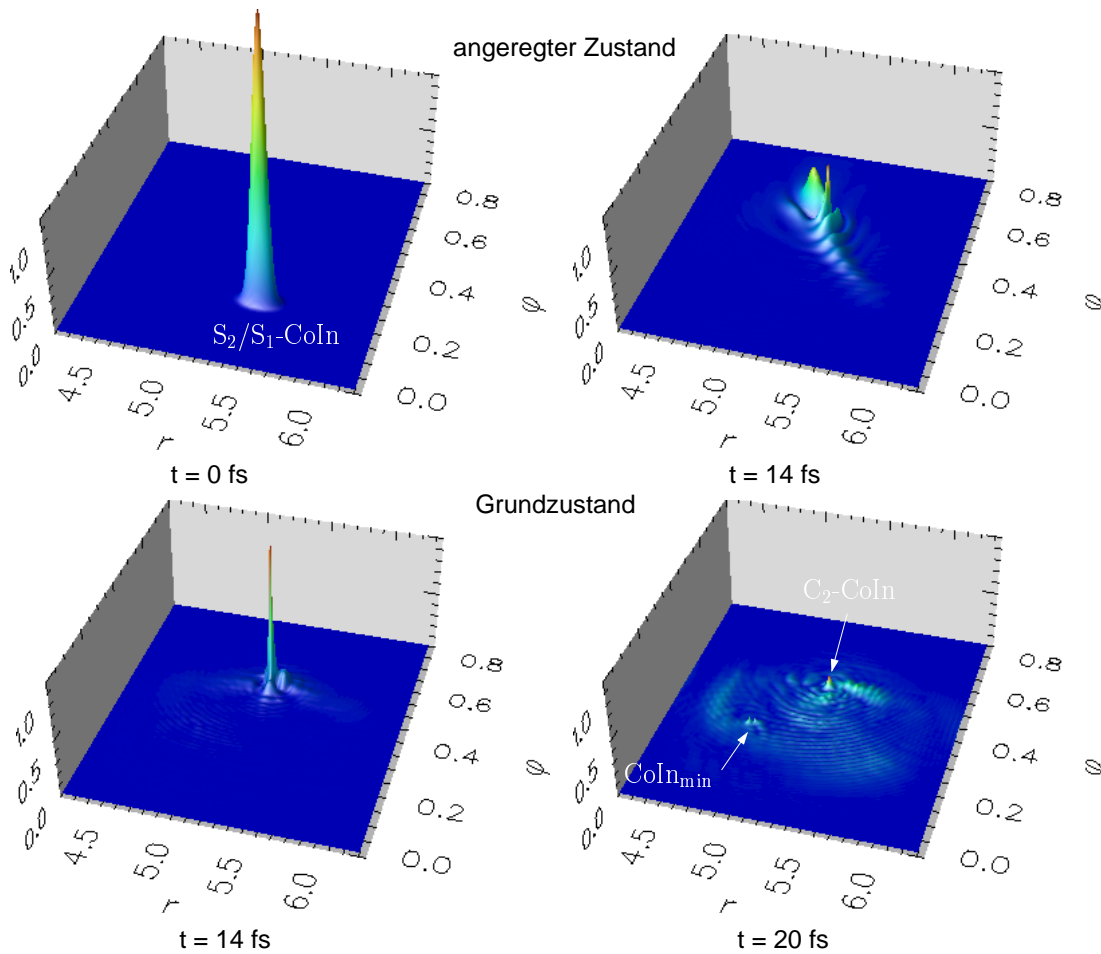
abgeschätzt werden. Bis zum Wechsel auf die  $S_1$ -Fläche bleibt die  $C_2$ -Symmetrie näherungsweise erhalten, sodass folgende Werte eingesetzt werden:

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{\tilde{B}} = 18218 \text{ au} \quad (2.58)$$

$$r = \tilde{r} = 5.46 \text{ au} \quad (2.59)$$

$$\vartheta = 1.01. \quad (2.60)$$

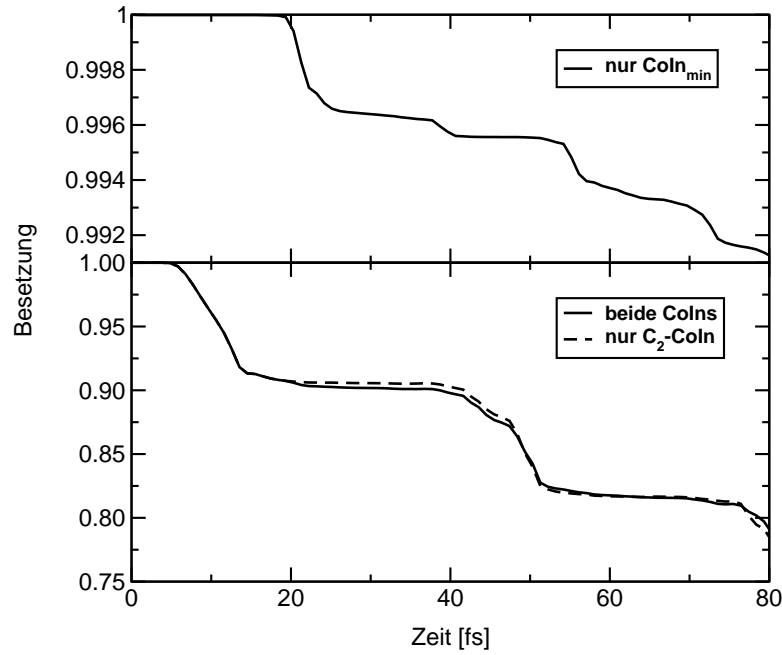
Mit der Potentialdifferenz von  $\Delta E \approx 0.06$  au ergibt sich damit ein „Anfangsimpuls“ von  $p_\varphi \approx 155$  au, mit dem die folgenden Rechnungen durchgeführt wurden. Dazu wird das reelle Anfangswellenpaket mit dem Faktor  $e^{ip_\varphi\varphi}$  multipliziert.



**Abbildung 2.14:** Wellenpaketdynamik durch die konischen Durchschneidungen. Die oberen beiden Grafiken zeigen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im angeregten Zustand zu verschiedenen Zeiten, die unteren diejenige im Grundzustand. Der größte Peak im Grundzustand taucht nach 14 fs am  $C_2\text{-CoIn}$  auf (unten links), der größte Peak am  $\text{CoIn}_{\min}$  nach 20 fs ist deutlich kleiner.

Abbildung 2.14 zeigt einige Momentaufnahmen der Dynamik im angeregten und im Grundzustand. Der Wechsel in den Grundzustand beginnt bereits nach ca. 10 fs; während das Wellenpaket im angeregten Zustand hin und her oszilliert, „tropfen“ Teile davon durch die beiden konischen Durchschneidungen. Es zeigt sich, dass der  $C_2\text{-CoIn}$  den Übergang dominiert, während der  $\text{CoIn}_{\min}$  nur eine untergeordnete Rolle spielt. Sehr deutlich ist dies in den beiden Momentaufnahmen bei 14 fs und 20 fs zu erkennen, die den jeweils größten im Grundzustand auftauchenden Peak an den beiden Schnitten zeigen. Verfolgt man die Dynamik genauer, so ist zu erkennen, dass der Impuls des angeregten Wellenpakets in den Grundzustand übertragen wird.

Abbildung 2.15 zeigt die zeitliche Änderung der Besetzung des angeregten Zustandes. Um den Einfluss der beiden konischen Schnitte getrennt zu untersuchen, wurde die gleiche Rechnung nochmals durchgeführt, wobei nun der Übergang jeweils nur an einer der beiden konischen Durchschneidungen erlaubt war (hierfür wurde die Kopplung am jeweils anderen Schnitt auf Null gesetzt.) In Abb. 2.15 ist sehr deutlich zu erkennen, dass die Rückkehr zum Grundzu-



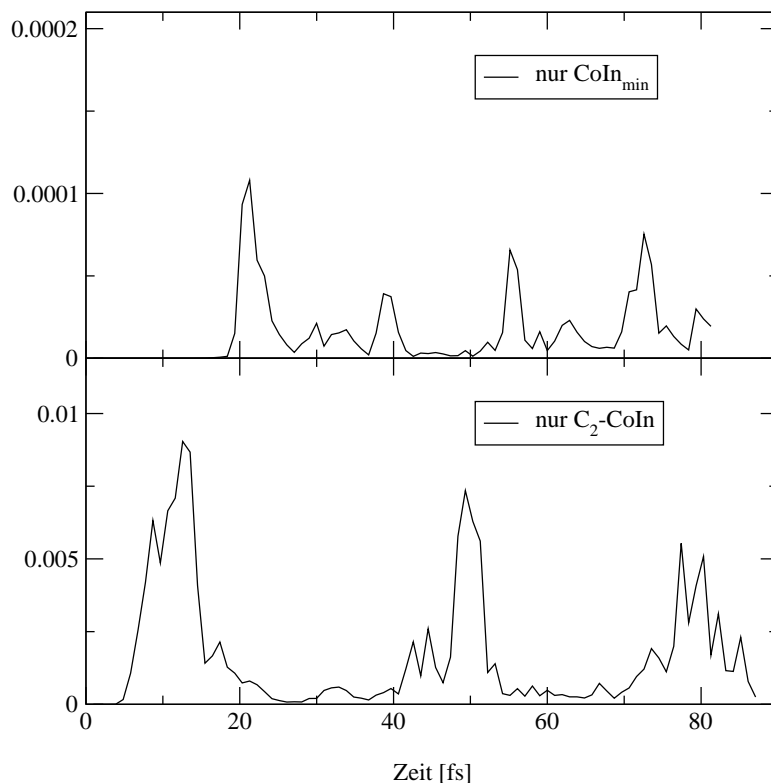
**Abbildung 2.15:** Besetzung des angeregten Zustandes als Funktion der Zeit. Die untere Grafik zeigt den Verlauf unter Berücksichtigung beider konischer Schnitte (durchgezogene Linie) sowie für den Fall, dass der Übergang nur am C<sub>2</sub>-CoIn erlaubt ist (gestrichelt). Wenn der Transfer hingegen nur am CoIn<sub>min</sub> stattfinden kann, so klingt die Besetzung nur deutlich langsamer ab (oberes Bild).

stand überwiegend über den C<sub>2</sub>-CoIn stattfindet, wobei die Breite der Stufen der Oszillation des angeregten Wellenpaketes entspricht. Diese Dominanz spiegelt sich auch in der Höhe des Maximums des im Grundzustand auftauchenden Wellenpaketes wieder (vgl. Abb. 2.14).

Durch künstliches Verschließen der symmetrischen Durchschneidung zeigt sich, dass der Wechsel zum Grundzustand am CoIn<sub>min</sub> ebenfalls stufenförmig erfolgt, jedoch mit viel geringerer Kopplungseffizienz. Daraus ergibt sich eine deutlich langsamere Relaxation in den S<sub>0</sub>-Zustand. Dieses unterschiedliche Verhalten an den beiden Schnitten erklärt sich aus der Tatsache, dass der Bereich der nicht-adiabatischen Kopplung um den C<sub>2</sub>-CoIn etwa zehnmal größer ist als derjenige um den CoIn<sub>min</sub>. Aus diesem Grund ist auch das Integral  $\int r^2 dr d\varphi \tilde{f}_{12}^{(r,\varphi)}$  um die symmetrische Durchschneidung etwa 20-30 mal größer als um die asymmetrische, obwohl der Absolutwert der nicht-adiabatischen Kopplungselemente dort deutlich größer ist ( $\approx 35$  Mal größer im Falle von  $\tilde{f}_{12}^{(r)}$ , für  $\tilde{f}_{12}^{(\varphi)}$  immerhin noch um einen Faktor 3). Daher findet der Transfer zum Grundzustand überwiegend über den C<sub>2</sub>-CoIn statt, während der CoIn<sub>min</sub> nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Während der 80 fs umfassenden Propagation gelangen bereits mehr als 20% des angeregten Wellenpaketes zurück zum Grundzustand. Dies zeigt, dass die Rechnungen die richtige Größenordnung wiedergeben: Diverse Experimente beobachten eine Rückkehr zum Grundzustand in  $250 \pm 100$  fs [89, 111]. An dieser Stelle wird klar, wie wichtig es ist, den oben erwähnten Anfangsimpuls zu berücksichtigen; wie zusätzliche Rechnungen gezeigt haben, ist der Übergang zum Grundzustand ohne ihn viel langsamer. Aufgrund der mit dem Impuls verbundenen anfänglichen Geschwindigkeit in  $\varphi$ -Richtung kann der C<sub>2</sub>-CoIn leicht erreicht wer-

den. Gleich ob mit oder ohne Anfangsimpuls wird das angeregte Wellenpaket jedoch nicht direkt in Richtung  $\text{CoIn}_{\min}$  gelenkt – wie noch in [47] unter der Annahme einer  $S_1$ -Relaxation mit wenig anfänglicher kinetischer Energie vermutet.



**Abbildung 2.16:** Integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich der konischen Durchschneidungen. Die oberen Daten stammen aus einer Rechnung, bei der der  $C_2$ -CoIn verschlossen wurde, für die Daten im unteren Bild wurde die Kopplung um den  $\text{CoIn}_{\min}$  ausgeschaltet.

In Abbildung 2.16 ist die integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich der beiden konischen Durchschneidungen auf der Grundzustandsfläche dargestellt. Im direkten Vergleich ist leicht zu erkennen, dass der  $C_2$ -CoIn zuerst erreicht wird und erst bei der darauf folgenden ersten „Rückoszillation“ in  $\varphi$ -Richtung der symmetrische  $\text{CoIn}_{\min}$ . Darüber hinaus zeigen sich für letzteren mehr Maxima, da er sowohl bei der Hin- als auch bei der Rückoszillation erreicht werden kann. Dies schlägt sich auch in der unterschiedlichen Stufenbreite in Abb. 2.15 nieder. Verfolgt man das System nach der Rückkehr zum Grundzustand weiter, so ist eine erneute Aufspaltung der durch die konischen Durchschneidungen „getropften“ Teile des Wellenpaketes zu erkennen: Von beiden konischen Durchschneidungen aus wird sowohl CHD als auch Hexatrien gebildet – das Produktverhältnis unterscheidet sich jedoch, je nachdem, wo der Übergang erfolgt ist. Die resultierende Produktausbeute kann abgeschätzt werden, indem diejenigen Anteile des Grundzustandswellenpaketes aufgesammelt werden, die eine der beiden Gleichgewichtsregionen erreicht haben. Für die hier verwendeten Anfangsbedingungen (die in etwa einer instantanen Anregung entsprechen) ergibt sich ein Verhältnis von 60:40 (CHD:HT) nach 80 fs.



Verschließen des  $\text{CoIn}_{\min}$  ändert daran wenig, da der andere Schnitt den Übergang dominiert; erlaubt man hingegen den Transfer ausschließlich durch den  $\text{CoIn}_{\min}$ , so verschiebt sich dieses Verhältnis auf 70:30.

An dieser Stelle muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass in den bisherigen Rechnungen aufgrund des hohen Impulses, den das Grundzustandswellenpaket trägt, Teile desselben „verloren“ gehen, da sie den Gitterrand erreichen und dort weggedämpft werden müssen. Am ausgeprägtesten ist dieser Verlust beim Übergang durch den  $\text{C}_2\text{-CoIn}$ , wo bis zur Hälfte des Wellenpaketes weggedämpft wird, weil es aufgrund seines aus dem angeregten Zustand übertragenen Impulses die Gittergrenze bei großen  $\varphi$  erreicht. Nun sollte das  $S_0$ -Potential in dieser Richtung ohnehin weiter ansteigen, sodass die „verlorenen“ Anteile eigentlich überwiegend reflektiert werden müssten. Man kann daher erwarten, dass sie im Folgenden eine ganz ähnliche Aufspaltung zu CHD oder HT erleiden wie diejenigen Teile, die mit einem Impuls in  $-\varphi$ -Richtung während der „Rückoszillation“ des angeregten Wellenpaketes in den Grundzustand wechseln. Aus diesem Grund sollte es in etwa bei der bislang beobachteten Produktverteilung von 60:40 bleiben, die hervorragend mit der experimentell gefundenen Ausbeute von 40% für Hexatrien übereinstimmt (vgl. [89, 88, 109] und Referenzen darin).

## 2.6 Résumé

Für die Ringöffnungsreaktion von Cyclohexadien wurden reaktive Koordinaten eingeführt, die lediglich die auf der relevanten Femtosekunden-Zeitskala aktiven Moden beinhalten; des Weiteren wurde der zugehörige reduzierte Hamiltonoperator in drei Dimensionen hergeleitet. Dies ermöglicht eine quantendynamische Untersuchung des ursprünglich hochdimensionalen Problems. Auf diese Weise konnte die Entwicklung auf der  $S_1$ -Fläche zu den konischen Durchschneidungen mit dem Grundzustand hin beobachtet werden, wobei die beiden in dieser Region wichtigsten Koordinaten explizit berücksichtigt wurden. Dabei zeigt sich, dass beide Entartungspunkte eine Rolle spielen, was zu einer Verzweigung des Wellenpaketes bereits im angeregten Zustand führt. Das zugehörige Verzweigungsverhältnis hängt wie die Reaktionszeit von der Anfangspräparation ab, was die Möglichkeit eröffnet, das Verzweigungsverhältnis zu beeinflussen.

In weiterführenden Rechnungen wurde die nicht-adiabatische Kopplung mit berücksichtigt. Eine Besonderheit stellt dabei die Tatsache dar, dass im vorliegenden Fall die üblicherweise benutzte diabatische Darstellung nicht verwendet werden kann. Alle daraus erwachsenden Probleme konnten für die Ringöffnungsreaktion von CHD gelöst werden, was erstmals eine Untersuchung der Wellenpaketdynamik durch zwei verschiedene, gleichzeitig zugängliche konische Durchschneidungen im adiabatischen Bild ermöglichte. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit experimentellen Daten bestätigt die angewandte Methode; sowohl die Zeitskala als auch die Produktverteilung des Übergangs zum elektronischen Grundzustand konnten reproduziert werden.

Es zeigte sich, dass der Rücktransfer zum Grundzustand überwiegend über die symmetrische Durchschneidung  $\text{C}_2\text{-CoIn}$  statt über den energetisch tieferliegenden  $\text{CoIn}_{\min}$  abläuft. Durch ein künstliches Verschließen jeweils eines Schnittes konnte die im Grundzustand stattfindende Aufteilung zu den beiden Produkten hin genauer untersucht werden; wie erwartet zeigte sich dabei, dass sie verschieden ausfällt, je nachdem welcher  $\text{CoIn}$  passiert wurde. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Produktverteilung zu manipulieren, indem das Wellenpaket gezielt durch einen bestimmten Schnitt gelenkt wird. Gleichzeitig wird dabei die Reaktionsgeschwindigkeit

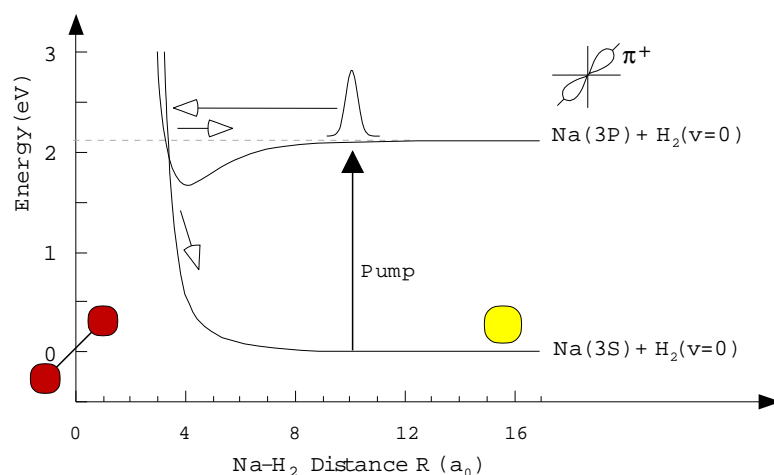
beeinflusst, sie kann um mehrere Größenordnungen verändert werden.

Neuere quantenchemische Rechnungen belegen die Existenz einer ganzen Schnittlinie, die die beiden hier betrachteten konischen Durchschneidungen verbindet [86]. Nichtsdestotrotz darf man erwarten, dass die beschriebene Aufspaltung des Wellenpaketes im angeregten Zustand weiterhin eine wesentliche Rolle spielt, wenn sie auch eventuell etwas weniger ausgeprägt sein wird. Der wesentliche Effekt der Schnittlinie wird wahrscheinlich in einer Erhöhung der Transferate und damit einer Beschleunigung des Relaxationsprozesses bestehen.

# 3

## Laserinduzierte Stoßdynamik an einem konischen Schnitt

Konische Durchschneidungen spielen nicht nur bei unimolekularen Reaktionen wie der im vorangegangenen Kapitel untersuchten Ringöffnung oder bei Isomerisierungen eine Rolle, sondern auch bei bimolekularen Prozessen (Stößen). Als ein prominentes Beispiel für diese Klasse von Reaktionen soll hier der Na-H<sub>2</sub> Stoßkomplex untersucht werden [16, 23, 8, 11, 80, 26]. Dieser ist im Grundzustand ungebunden, im angeregten 3P-Zustand des Natriumatoms hingegen schwach gebunden<sup>1</sup>. Nach der laserinduzierten Absorption kann im angeregten Zustand eine



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des Stoßprozesses. Der Grundzustand ist repulsiv, wohingegen der angeregte Zustand für kleine Na-H<sub>2</sub>-Abstände ein Minimum aufweist. Durch Anregung mit einem Femtosekundenlaser in den Na(3P)-Zustand kann daher ein oszillierendes Wellenpaket erzeugt werden. An der konischen Durchschneidung bei kleinen  $R$  ist eine ultraschnelle Rückkehr in den Grundzustand möglich.

konische Durchschneidung erreicht werden. An diesem Reaktionszentrum ist eine ultraschnelle Rückkehr zum ungebundenen Grundzustand möglich, wobei Anregungsenergie in rovibro-

<sup>1</sup>Dies gilt jedoch nur für diejenigen der drei 3P-Zustände, bei dem das p-Orbital parallel zur H<sub>2</sub>-Achse orientiert ist, vgl. Abb. 3.1 oben rechts.

nische Energie des  $\text{H}_2$ -Fragments umgesetzt wird, vgl. Abb. 3.1.<sup>2</sup>

Da es sich bei dem zu untersuchenden Atom-Molekül-Stoßprozess um ein System mit lediglich drei inneren Freiheitsgraden handelt, ist in diesem Fall eine vollständige quantenmechanische Beschreibung möglich. Über das reine Verständnis der Quantendynamik hinaus sollen in Abschnitt 3.3 Möglichkeiten der Beeinflussung des Reaktionsablaufs im Sinne einer gezielten Kontrolle vorgestellt werden. Im Zusammenhang mit geplanten Experimenten [26] soll dabei nicht nur eine möglichst effiziente Anregung erzielt werden, sondern gleichzeitig ein in der Nähe des Entartungspunktes lokalisiertes Wellenpaket erzeugt werden. Damit stünde eine Testwellenfunktion zur Verfügung, mit deren Hilfe der Übergang durch eine konische Durchschneidung auch experimentell gezielt untersucht werden könnte.

### 3.1 Koordinaten und Hamiltonoperator für den Na- $\text{H}_2$ -Stoßkomplex

Für ein dreiatomiges Molekül verbleiben nach Abseparation der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade des gesamten Moleküls lediglich noch drei Freiheitsgrade, was eine vollständige quantenmechanische Beschreibung erlaubt. Zu diesem Zweck werden Jacobi-Koordinaten ( $R, r, \vartheta$ ) verwendet, die in Abb. 3.2 dargestellt sind. Der kinetische Anteil des Hamiltonopera-

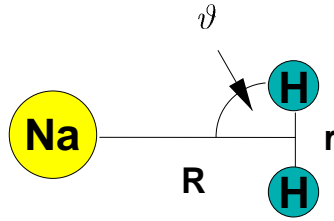


Abbildung 3.2: Jacobi-Koordinaten zur Beschreibung des Na- $\text{H}_2$ -Stoßkomplexes.

tors ist in diesen Koordinaten durch

$$T_{\text{nuc}} = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{B}{r} \partial_r^2 r + \frac{\tilde{B}}{R} \partial_R^2 R + \left( \frac{B}{r^2} + \frac{\tilde{B}}{R^2} \right) (\partial_\vartheta^2 + \cot \vartheta \partial_\vartheta) \right\} \quad (3.1)$$

gegeben. Dabei bezeichnen

$$B = \frac{1}{m_{\text{H}}} + \frac{1}{m_{\text{H}}} \quad (3.2)$$

$$\tilde{B} = \frac{1}{m_{\text{Na}}} + \frac{1}{2m_{\text{H}}} \quad (3.3)$$

die inversen reduzierten Massen des  $\text{H}_2$ -Fragments bzw. des gesamten Na- $\text{H}_2$ -Komplexes ( $m_{\text{H}} = 1823 \text{ au}$ ,  $m_{\text{Na}} = 41576 \text{ au}$ ).

In diesen Koordinaten soll die Quantendynamik des Systems unter Verwendung der weit verbreiteten diabatischen Darstellung (siehe Abschnitt 1.2.2) untersucht werden. Daher muss hier lediglich eine multiplikative diabatische Kopplung  $K_{12}^{\text{diab}}$  berechnet werden.

<sup>2</sup>Abbildung entnommen aus [26].

Die Wirkung des Laserfeldes  $E(t)$  wird in semiklassischer Dipolnäherung berücksichtigt, so dass folgende Schrödinger-Gleichung zu lösen ist (in atomaren Einheiten):

$$i\partial_t \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \left\{ \begin{pmatrix} T + V_1^{\text{diab.}} & K_{12}^{\text{diab.}} \\ -K_{12}^{\text{diab.}} & T + V_2^{\text{diab.}} \end{pmatrix} - E(t) \begin{pmatrix} 0 & \mu \\ \mu & 0 \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

wobei mit  $\mu$  das (in diesem Abschnitt konstante) Dipolmoment bezeichnet wird.

## 3.2 Potentialflächen und Kopplungen

Den im Folgenden vorgestellten Rechnungen liegen die bereits in [26] eingesetzten Potentialflächen sowie Kopplungselemente aus [16, 15] zugrunde. Abbildung 3.3 zeigt einen Schnitt durch die beiden am Stoßprozess beteiligten Flächen in  $C_{2v}$ -Symmetrie, also für  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ . Die Grundzustandsfläche ist rein repulsiv, wohingegen die angeregte Fläche für kleine Abstände  $R = 3.92$  ein Minimum bei  $r = 1.5$  aufweist. In der hier gewählten diabatischen Darstellung erscheint der Entartungspunkt der adiabatischen Potentialflächen als eine ganze Schnittlinie. Um die eigentliche konische Durchschneidung zu erreichen bedarf es jedoch einer Auslenkung entlang  $r$ , da der Schnitt bei  $R = 3.57$  und  $r = 2.17$  liegt (der Gleichgewichtsabstand von  $H_2$  beträgt hingegen  $r = 1.4$ ). Für große Na- $H_2$ -Abstände  $R$  sind beide Potentiale winkelnunabhängig, wohingegen sich bei Annäherung im angeregten Zustand ein Kanal um  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$  bildet.

Die Kopplungen werden durch

$$K_{12}^{\text{diab.}} = \alpha_0 \cos \vartheta e^{\alpha_1 - \alpha_2 \tilde{R}^2 - \alpha_3 \tilde{r}^2 - \alpha_4 \tilde{R}\tilde{r} - \alpha_5 \tilde{r} - \alpha_6 \tilde{R}} \quad (3.5)$$

mit

$$\tilde{R} = R - R_0 \quad (3.6)$$

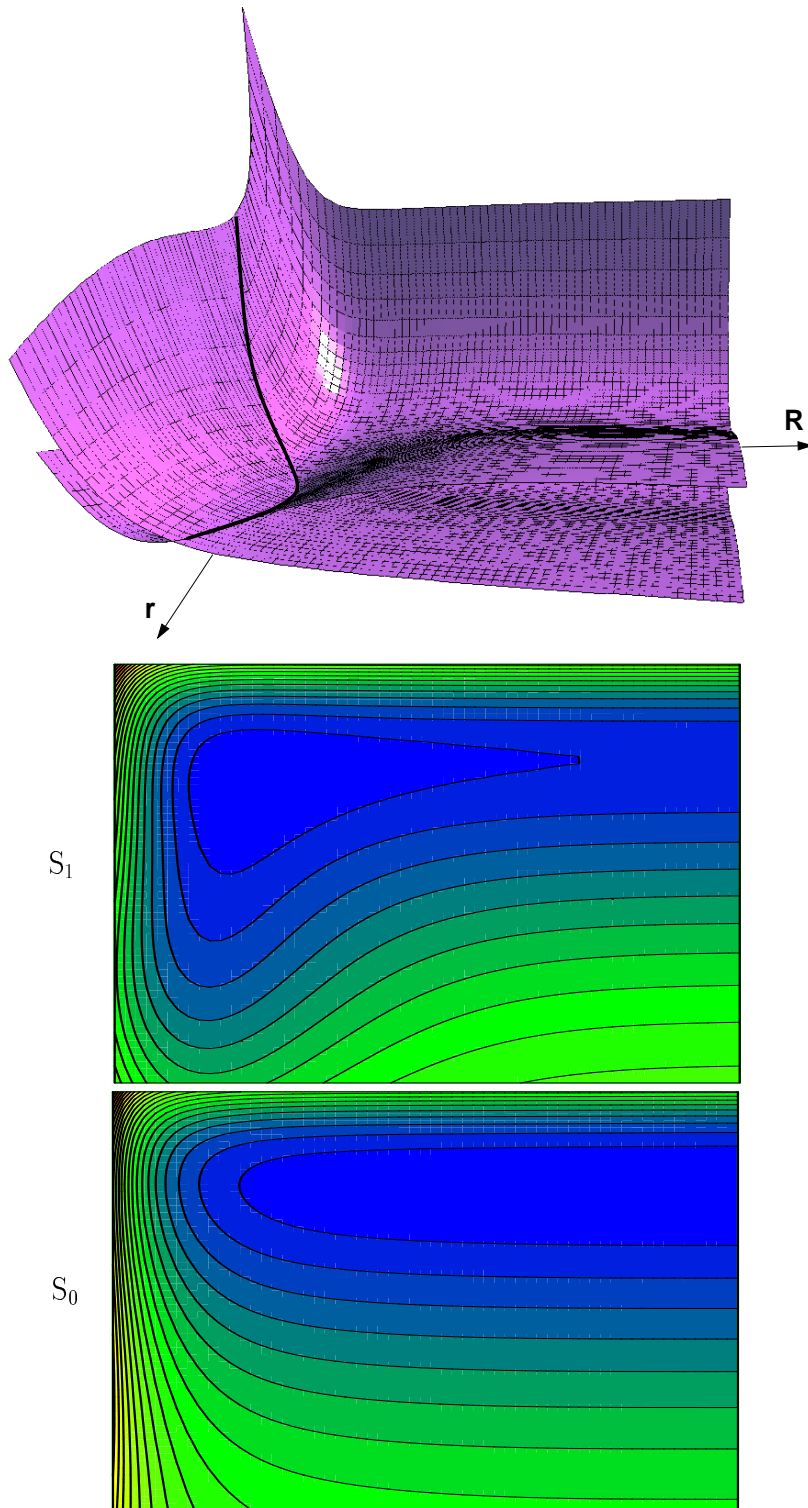
$$\tilde{r} = r - r_0 \quad (3.7)$$

mit den Parametern  $\alpha_0, \dots, \alpha_6$  sowie  $R_0$  und  $r_0$  parametrisiert. In  $C_{2v}$ -Symmetrie verschwindet die Kopplung daher.

## 3.3 Kontrollkonzepte

Der Na- $H_2$ -Stoßprozess wurde theoretisch bereits in der Gruppe um Martínez auf der Basis der schon erwähnten Spawning-Methode (siehe Abschnitt 1.2.2) untersucht, wobei parametrisierte Potentiale verwendet wurden [11, 80]. In diesen Arbeiten zeigte sich, dass die Rückkehr in den Grundzustand nicht durch ein einziges nicht-adiabatisches Ereignis beschrieben werden kann, sondern vielmehr mit mehreren aufeinanderfolgenden Annäherungen an die konische Durchschneidung zu rechnen ist. In der Tat zeigte sich dieses Verhalten auch in zweidimensionalen Wellenpaketpropagationen (für  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ ), die in unserer Gruppe durchgeführt wurden [26, 24, 25]: Durch die Anregung entsteht ein schwach gebundenes System, das angeregte Wellenpaket oszilliert mehrfach in  $R$ -Richtung hin und her und dabei wird jedes Mal am konischen Schnitt ein Teil der Besetzung in den Grundzustand transferiert.

In der vorliegenden Arbeit geht nun das Interesse über die reine Untersuchung der Dynamik hinaus. Stattdessen soll mit Hilfe von Kontrollstrategien in den Ablauf der Reaktion



**Abbildung 3.3:** Diabatische Potentialflächen für den Grund- und den ersten angeregten Zustand des Na-H<sub>2</sub>-Stoßkomplexes für  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$  im Bereich  $R = 2.2 \dots 10$  au,  $r = 0.8 \dots 3.5$  au; die schwarze Linie markiert die Schnittlinie (oben).

eingegriffen werden und das System den eigenen Wünschen entsprechend manipuliert werden [61, 113, 90]. Am Beispiel des Na-H<sub>2</sub>-Stoßkomplexes geht es darum, ein in der Nähe der konischen Durchschneidung lokalisiertes Wellenpaket im angeregten Zustand zu erzeugen, überdies soll die Anregung natürlich möglichst effizient gestaltet werden. Durch ein solch lokalisiertes Wellenpaket erhofft man sich ein nahezu ideales Werkzeug, um im Experiment die Potentialfläche wie mit einer empfindlichen Sonde abtasten und die Wirkung der konischen Durchschneidung beobachten zu können.

Zu diesem Zweck wird die so genannte *Optimal Control Theory* (OCT) eingesetzt. Mit deren Hilfe ist es möglich, für ein vorgegebenes Problem den – nahezu beliebig geformten – optimalen Laserpuls zu finden, mit dem der Zielzustand möglichst gut erreicht werden kann [78, 104, 103]. Für die vorliegende Aufgabe wird eine modifizierte Variante eingesetzt, bei der statt eines möglichst genau zu erreichenden Zielzustandes ein Operator spezifiziert wird, dessen Erwartungswert maximiert werden soll. Im Prinzip kann dies ein beliebiger, semi-positiver Operator sein, interessant ist hier jedoch der Fall eines Ortsoperator  $X$ , der das (Ziel-) Gebiet um die konische Durchschneidung herausprojiziert (siehe [26]):

$$X(r, R) = f(r, r_0, r_1) \cdot (1 - f(R, R_0, R_1)) \quad (3.8)$$

mit

$$f(x, x_0, x_1) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < x_0 \\ \sin^2\left((x - x_0) \cdot \frac{\pi}{2}(x_1 - x_0)\right) & \text{für } x_0 \leq x \leq x_1 \\ 1 & \text{für } x > x_1 \end{cases} \quad (3.9)$$

und den Parametern  $R_0 = 3.25$  au,  $R_1 = 3.75$  au,  $r_0 = 1.2$  au sowie  $r_1 = 1.5$  au.

Das dem OCT-Algorithmus zugrundeliegende Funktional  $L$  erhält dann folgende Form:

$$L(\psi_i, \psi_f, E) = |\langle \psi_i(T) | X | \psi_i(T) \rangle|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|E(t)|^2}{s(t)} dt \\ - 4\text{Re} \left\{ \langle \psi_i(t) | X | \psi_i(T) \rangle \int_0^T \langle \psi_f(t) | i[H_0 - \mu E(t)] + \partial_t | \psi_i(t) \rangle dt \right\},$$

wobei mit  $\psi_i(0)$  der Anfangszustand und mit  $E(t)$  das im Zeitintervall  $T$  zu optimierende Feld bezeichnet wird.  $\alpha_0$  beschränkt die zur Verfügung stehende Intensität; bei  $\psi_f$  handelt es sich um eine Hilfswellenfunktion, die als Lagrange-Multiplikator fungiert. Der erste Term definiert das Kontrollziel, nämlich die Maximierung des Erwartungswertes von  $X$  zur Zeit  $T$ . Durch das umgekehrte Vorzeichen stellt der nächste Term einen Verlustterm dar; er beschränkt zum einen die Intensität des Laserfeldes und erzwingt darüber hinaus mittels  $s(t)$  eine bestimmte Form für die Einhüllende. Der letzte Term schließlich sorgt dafür, dass die Schrödinger-Gleichung als Nebenbedingung eingehalten wird.

Dieses Funktional soll nun maximiert werden; mit Hilfe des Variationsprinzips erhält man einen Satz gekoppelter Differentialgleichungen

$$E(t) = -2 \frac{s(t)}{\alpha_0} \text{Im} \left\{ \langle \psi_i(T) | X | \psi_i(T) \rangle \langle \psi_f(t) | \mu | \psi_i(t) \rangle \right\}, \quad (3.10) \\ i\partial_t \psi_i(t) = \{H - \mu E(t)\} \psi_i(t), \\ i\partial_t \psi_f(t) = \{H - \mu E(t)\} \psi_f(t), \quad \psi_f(T) = \frac{X \psi_i(T)}{\|X \psi_i(T)\|^2}.$$

Durch iteratives Lösen dieser Gleichungen kann dann der optimierte Laserpuls berechnet werden (Genauerer hierzu findet sich in [26, 103]).

### 3.4 Dynamik des Stoßprozesses

#### 3.4.1 Anfangsbedingungen

Die Anfangsbedingungen für die Dynamikrechnungen orientieren sich an den geplanten experimentellen Gegebenheiten. Die Anfangswellenfunktion wird daher als ein Produkt der  $\text{H}_2$ -Eigenfunktion  $\psi_{\text{H}_2}(r)$  im vibronischen Grundzustand ( $v = 0$ ) sowie einem entsprechenden Anteil für das Na-Atom angesetzt:

$$\psi(R, r, \vartheta) \propto e^{ik_R R} e^{-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma_R^2}} \psi_{\text{H}_2}(r). \quad (3.11)$$

Der Anfangsimpuls  $k_R$  wird dabei entsprechend der thermischen Verteilung in der Zelle bei einer Temperatur von  $T = 600$  K gewählt. Die Geschwindigkeitsverteilung eines idealen Gases wird durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben, aus ihr erhält man für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (3.12)$$

und damit für den entsprechenden Impuls (in atomaren Einheiten gilt  $k_R = p$ )

$$p = m \cdot v = 3.6 \text{ au}. \quad (3.13)$$

Das mit diesem Impuls im Grundzustand einlaufende Wellenpaket startet bei  $R_0 = 12$  au ( $\sigma_R = 0.5$  au) und wird dann zu einem bestimmten Zeitpunkt mit einem fs-Puls angeregt. Alle Atome, die einen Impuls in eine andere Richtung als  $R$  tragen, werden an dieser Stelle außer Acht gelassen, da sie an dem zu untersuchenden Stoßprozess nicht teilnehmen.

#### 3.4.2 Wellenpaketdynamik

In diesem Abschnitt sollen zwei- und dreidimensionale Rechnungen zur Reaktionsdynamik vorgestellt werden. Für die zweidimensionalen Rechnungen wurde der Winkel bei  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$  fixiert. Wie aus Gl. (3.5) zu entnehmen ist, verschwindet  $K_{12}^{\text{diab}}$  jedoch in  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie; wie schon in [26] wird daher für die Kopplung mit einer kleinen Auslenkung der Winkelvariable ( $\vartheta = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{60}$ ) gerechnet. Im vollen dreidimensionalen Fall liegt – wie im Experiment – anfänglich eine homogene Winkelverteilung vor.

In [26] wurde gemäß Gl. (3.10) in zwei Dimensionen ein optimierter Laserpuls berechnet, der ein möglichst in der Nähe des konischen Schnittes lokalisiertes Wellenpaket erzeugt und gleichzeitig eine effektive Anregung gewährleistet. Solche optimalen Pulse weisen in der Regel eine sehr komplexe Form auf. Obwohl die experimentellen Techniken zur Erzeugung nahezu beliebiger Pulsformen mittlerweile recht weit entwickelt sind [114], kann sich die exakte Präparation des optimalen Pulses abhängig von der Wellenlänge als schwierig erweisen. Des Weiteren fließen in seine Berechnung natürlich bestimmte Näherungen ein, was allein schon einen gewissen Unterschied zwischen Theorie und Experiment bedingt. Aus diesen Gründen kann es sehr aufschlussreich sein, das optimierte Laserfeld zunächst durch einfachere Pulsformen anzunähern



und die Auswirkungen dieser Vereinfachung zu untersuchen. Im vorliegenden Fall bietet sich eine Näherung durch einen fs-Puls mit einem so genannten *downchirp* an, d.h. ein Puls, dessen Zentralfrequenz sich stetig verringert. Für die Feldstärke gilt also

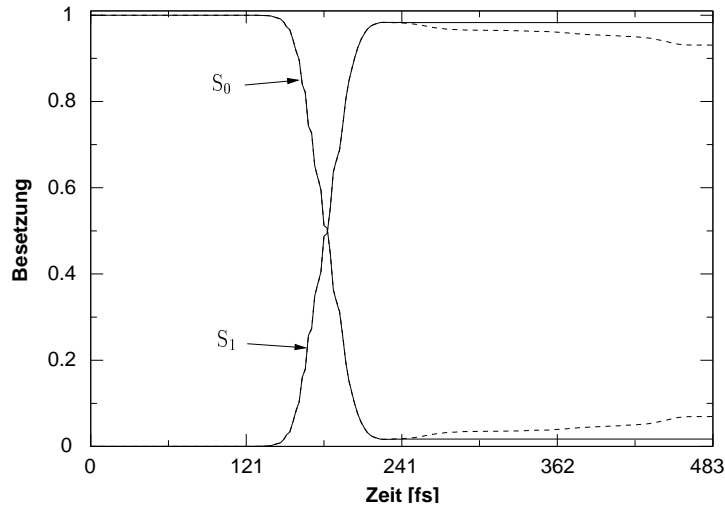
$$E(t) = E_0 \sin((\omega - \delta_{\text{chirp}} \tilde{t}) \tilde{t}) e^{-\left(\frac{\tilde{t}}{\Delta L}\right)^2} \quad (3.14)$$

mit

$$\tilde{t} = t - t_L \quad (3.15)$$

und den Parametern  $t_L = 7500$ ,  $\Delta L = 1270$ ,  $E_0 = 0.0008$ ,  $\delta_{\text{chirp}} = 4 \cdot 10^{-6}$  und  $\omega = 0.074$  (alle in atomaren Einheiten).

Mit diesem Puls und den oben vorgestellten Potentialflächen und diabatischen Kopplungen wurde nun zunächst in zwei Dimensionen eine Wellenpaketpropagation durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt die Besetzung des Grund- sowie des angeregten Zustandes in Abhängigkeit

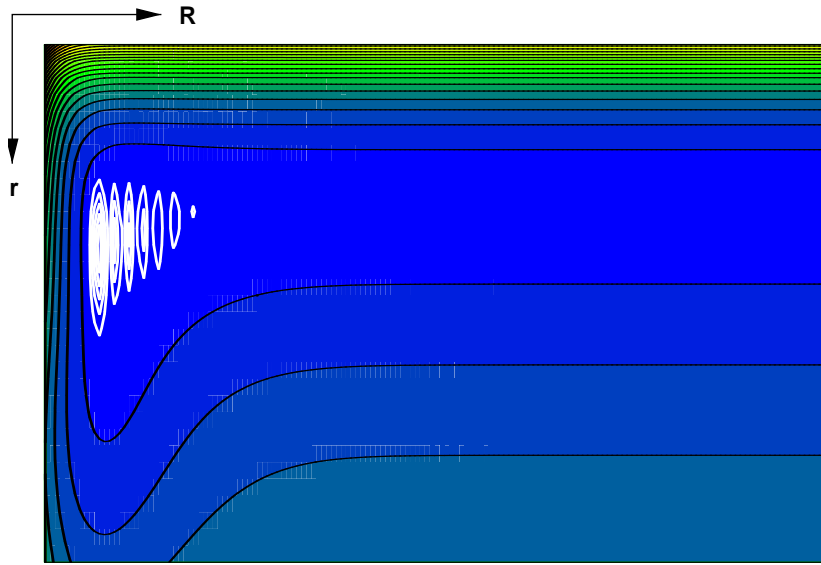


**Abbildung 3.4:** Besetzung des Grund- und angeregten Zustandes in Abhängigkeit von der Zeit. Bei der durchgezogenen Linie handelt es sich um eine Rechnung in zwei Dimensionen ( $R$  und  $r$ ), bei der nur der Laserpuls (Gl. 3.14) die beiden Zustände koppelt; darüber hinaus ist die Besetzung unter Berücksichtigung der diabatischen Kopplung gezeigt (gestrichelt). Man erkennt, dass der Anregungsprozess und die Rückkehr zum Grundzustand zeitlich getrennt ablaufen.

von der Zeit, wobei die eine Rechnung nur mit Laserkopplung zwischen den elektronischen Zuständen, die andere hingegen unter zusätzlicher Berücksichtigung der diabatischen Kopplung durchgeführt wurde. Dabei erkennt man, dass der Anregungsprozess und der Rücktransfer in den Grundzustand tatsächlich zeitlich getrennt ablaufen. Dies bestätigt die in [26] gemachte Annahme, dass die beiden Prozesse entkoppelt betrachtet werden können<sup>3</sup>.

Darüber hinaus zeigt sich, dass auch unter Verwendung eines vereinfachten Laserpulses die Optimierungsziele noch recht gut erreicht werden können; es wird weiterhin ein in der Nähe der

<sup>3</sup>In [26] wurde zunächst nur die Laseranregung betrachtet und in einer weiteren Rechnung das bereits angeregte Wellenpaket auf den diabatisch gekoppelten Flächen propagiert.



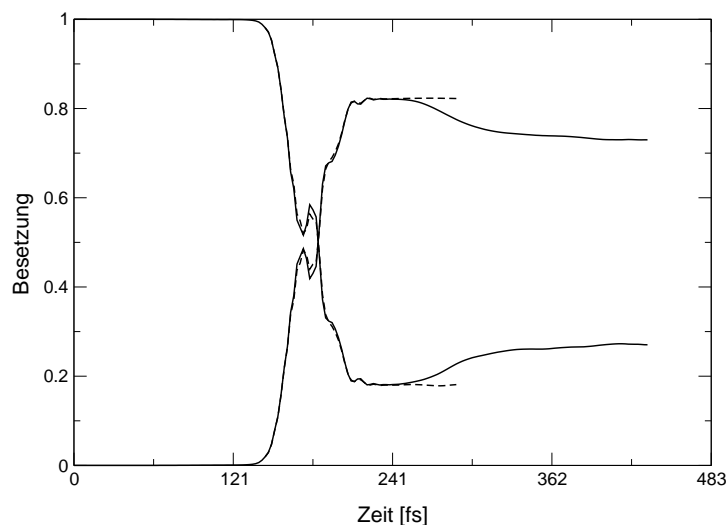
**Abbildung 3.5:** Konturplot der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im angeregten Zustand (weiß, in Farbe:  $S_1$ -Potentialfläche). Das (zweidimensionale) Wellenpaket ist weiterhin in der Nähe des konischen Schnittes lokalisiert.

konischen Durchschneidung lokalisiertes Wellenpaket im angeregten Zustand erzeugt (siehe Abb. 3.5), das nur geringfügig schlechter lokalisiert ist als mit dem optimierten Puls.

Es stellt sich nun – gerade auch im Hinblick auf größere Systeme – die Frage, ob die (Optimierungs-) Ergebnisse aus einem reduzierten niedrigdimensionalen Modell (hier zweidimensional) auf die volle Beschreibung in allen Dimensionen übertragen werden können. Um dies zu klären, soll nun am vorliegenden Beispiel untersucht werden, inwieweit der in zwei Dimensionen optimierte Puls (bzw. seine vereinfachte Näherung) in der vollen dreidimensionalen Dynamik ein Erreichen der ursprünglichen Optimierungsziele gewährleisten kann.

Zu diesem Zweck wurde eine volle dreidimensionale Dynamikrechnung mit dem Puls aus Gl. (3.14) durchgeführt; in Abb. 3.6 ist die resultierende Besetzung in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Es zeigt sich nun, dass die Effektivität der Anregung im Vergleich zum zweidimensionalen Fall nicht dramatisch reduziert wird, sondern lediglich um etwa 10-15% absinkt. Wiederum wurden neben Rechnungen nur mit Laserpuls auch solche durchgeführt, bei denen sowohl die Laserkopplung als auch die diabatische Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen berücksichtigt wurde. Letztere steigt nun aber beim Verlassen der  $C_{2v}$ -Symmetrie zunächst an (vgl. Gl. (3.5)), wodurch im dreidimensionalen Modell mit einer stärkeren Kopplung zu rechnen ist als bei den vorausgegangenen zweidimensionalen Rechnungen. Dadurch kehrt ein größerer Teil des Wellenpaketes zum Grundzustand zurück, was im Vergleich mit Abb. 3.4 deutlich zu erkennen ist.

Eine Serie von Momentaufnahmen ist in Abb. 3.7 dargestellt. Nach etwa 150-160 fs setzt der Laserpuls ein; der Transfer zum angeregten Zustand ist gut zu erkennen. Das angeregte Wellenpaket bewegt sich auf den konischen Schnitt zu, wobei noch einmal ein Teil für den Stoßprozess verloren geht: Aufgrund der anfänglich homogenen Winkelverteilung wird er an der  $S_1$ -Fläche (keilförmig) reflektiert, da diese für kleiner werdende  $R$  in  $\vartheta$ -Richtung immer steiler wird (vgl. Abbildung für  $t = 244$  fs). Der verbleibende Anteil erreicht die konische Durchschneidung und



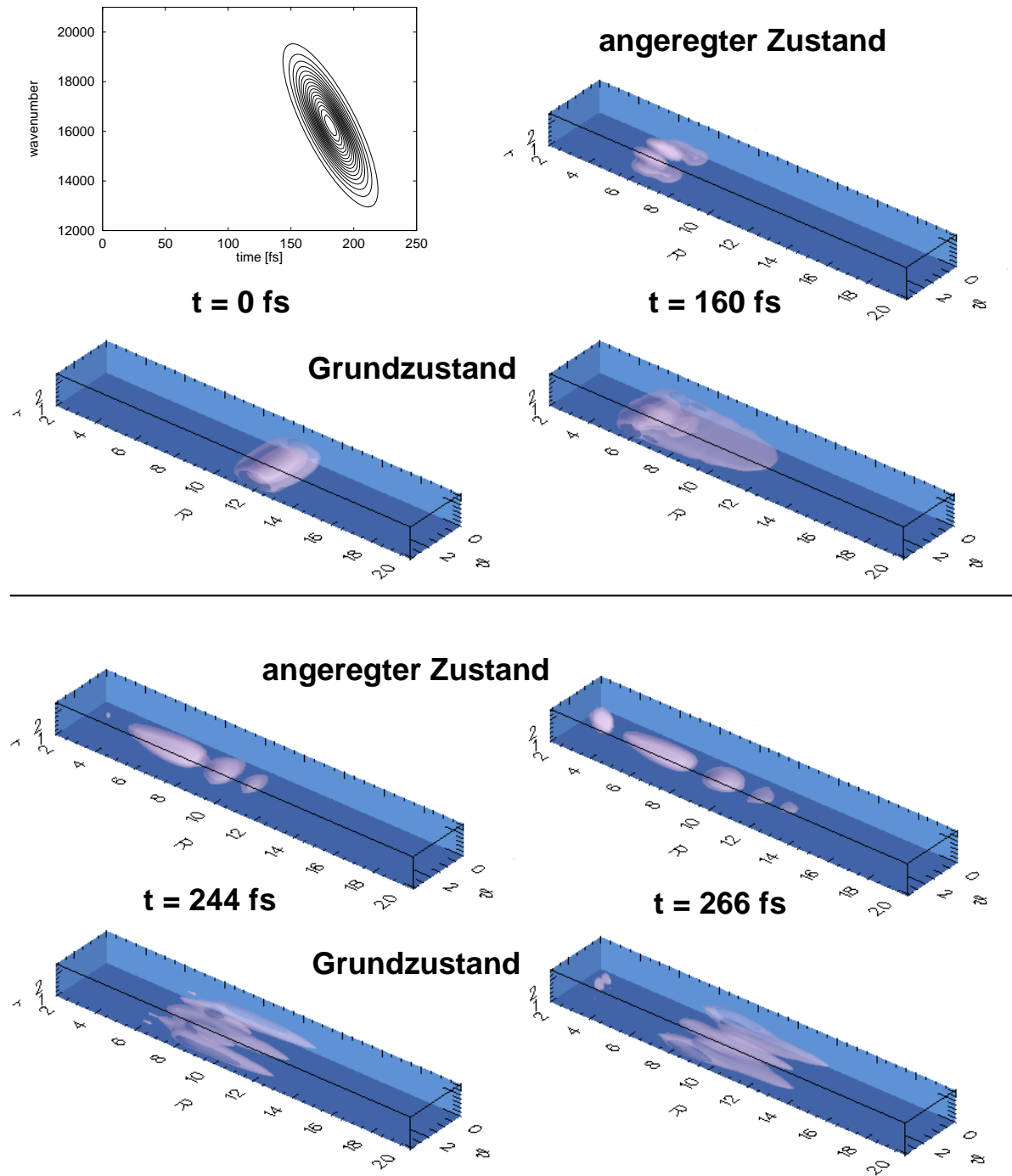
**Abbildung 3.6:** Besetzung der Zustände in Abhängigkeit von der Zeit. In der vollen dreidimensionalen Rechnung ist die diabatische Kopplung berücksichtigt, zum Vergleich ist noch die Besetzung nur mit Laserkopplung angedeutet (gestrichelt).

kann dort zum Grundzustand zurückkehren. Da das angeregte Potential ein Minimum aufweist, oszilliert das Teilpaket in  $R$ -Richtung mehrfach hin und her. Dabei kommt es immer wieder zu einer recht guten Lokalisierung in der Nähe des Entartungspunktes, sodass jedes Mal ein Teil in den elektronischen Grundzustand transferiert wird (z.B. zur Zeit  $t = 266$  fs). Dabei werden rovibronische Zustände des  $H_2$ -Fragments angeregt. Mit den vorgestellten Wellenpaketpropagationen in voller Dimensionalität kann nun die  $H_2$ -Schwingungsverteilung nach der Rückkehr zum  $S_0$ -Zustand untersucht werden; dazu muss die Dynamik jedoch über einen längeren Zeitraum verfolgt werden.

### 3.5 Résumé

Insgesamt belegen die hier vorgestellten Rechnungen, dass es sehr wohl genügen kann, eine Pulsoptimierung in einem reduzierten niedrigdimensionalen Modell durchzuführen. Man darf dann durchaus erwarten, dass mit diesem Puls das Optimierungsziel auch im vollen Koordinatenraum (näherungsweise) erreicht werden kann. Voraussetzung ist allerdings die sehr sorgfältige Wahl der reaktiven Koordinaten.

Für praktische Belange genügt es im Allgemeinen, das Optimierungsziel näherungsweise zu erreichen. Man kann dann z.B. den im reduzierten Modell optimierten Laserpuls als Ausgangspunkt für Experimente verwenden, in denen der Puls nachoptimiert wird [6,3,1,58]. Dabei werden mittels genetischer Algorithmen jeweils neue Pulsformen generiert und getestet, wobei das Signal des Zielzustandes als Rückkopplung dient. Diese Experimente brauchen natürlich einen Startpuls, der schon zu einem ausreichenden Messsignal führt; als Anfangspuls kann hier ein mit Hilfe des OCT-Algorithmus berechnetes Laserfeld dienen. Das Zusammenspiel von Theorie und Experiment beim Vergleich der optimierten Pulse lässt wiederum einen Rückschluss auf die Qualität des zugrundeliegenden Modells zu und dient gegebenenfalls zu seiner Verbesserung.



**Abbildung 3.7:** Momentaufnahmen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Grund- und angeregten Zustand. Die leicht rundliche Form des Anfangswellenpaketes trotz homogener Winkelverteilung rührt vom Volumenelement  $R^2 r^2 \sin \vartheta$  her. Links oben ist ein so genanntes FROG-Bild (*Frequency Resolved Optical Gating*, entspricht einer gefensterten Fouriertransformation) des Laserpulses dargestellt, das die zeitliche Änderung der Frequenzanteile des Pulses wiedergibt. Das FROG-Bild ist [26] entnommen.

# Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Quantendynamik ultraschneller photoinduzierter Prozesse in größeren Molekülen untersucht, um das mikroskopische Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen zu verbessern. Dabei spielen Entartungspunkte der Potentialflächen eine entscheidende Rolle, da sie strahlungslose Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen auf der fs-Zeitskala ermöglichen. Für quantenmechanische Studien im Bereich solcher konischer Durchschneidungen wird fast immer eine diabatische Darstellung verwendet, die die Behandlung der zugehörigen nicht-adiabatischen Kopplungen erheblich erleichtert.

Im Gegensatz dazu wurde in der vorliegenden Arbeit eine adiabatische Methode vorgestellt, die es erstmals erlaubt, die Entwicklung zu den Entartungspunkten hin über einen relativ großen Bereich des Koordinatenraumes zu verfolgen und dabei gleichzeitig den Durchgang durch *mehrere* konische Durchschneidungen zu untersuchen. Diese Methode wurde auf die photoinduzierte Ringöffnung von Cyclohexadien angewendet.

Eine wichtige Voraussetzung, um derartige hochdimensionale Systeme überhaupt quantenmechanisch behandeln zu können, ist die Reduktion auf wenige Freiheitsgrade, deren geschickte Wahl entscheidend für die Aussagekraft der Ergebnisse ist. Im konkreten Fall wurden reaktive Koordinaten und der zugehörige Hamiltonoperator für CHD in zwei und drei Dimensionen entwickelt. Des Weiteren wurden die Potentialflächen für den Grund- und den ersten angeregten Zustand sowie die Kopplungen zwischen diesen beiden aus ab initio Daten, die auf den entsprechenden Unterraum projiziert wurden, interpoliert. Bei der Untersuchung der Wellenpaketdynamik zeigte sich eine von den Anfangsbedingungen abhängige Verzweigung bereits im angeregten Zustand; auf diese Weise werden beide konischen Durchschneidungen erreicht. Nach der Rückkehr zum Grundzustand verzweigt sich das Wellenpaket erneut, ein Teil endet im offenen Produkt cZc-Hexatrien, ein anderer relaxiert zurück zum geschlossenen Ringsystem CHD. Diese Aufspaltung fällt an den beiden konischen Durchschneidungen unterschiedlich aus, was Möglichkeiten der Kontrolle der Produktverteilung eröffnet. In den durchgeführten Dynamikrechnungen zeigte sich überdies, dass der energetisch niedrig liegende konische Schnitt – im Gegensatz zu der in bisherigen Arbeiten vertretenen Ansicht – eine untergeordnete Rolle spielt und ein Großteil des Rücktransfers über die symmetrische Durchschneidung läuft. Sowohl die Zeitskala der Reaktion als auch die resultierende Produktverteilung stimmen sehr gut mit den in Experimenten beobachteten Werten überein; ein Ergebnis, das die vorgestellte Methode bestätigt.

Daneben widmet sich ein Teil dieser Arbeit dem Na-H<sub>2</sub>-Stoßprozess, bei dem durch Laseranregung ein schwach gebundenes Wellenpaket entsteht, das über einen konischen Schnitt zum Grundzustand zurückkehren kann. Bei diesem Prozess handelt es sich um ein dreidimensionales System mit nur einer konischen Durchschneidung, so dass die weitverbreitete diabatische Beschreibung eingesetzt werden kann. Aufbauend auf zweidimensionalen Vorarbeiten wurde hier

die Dynamik in drei Dimensionen untersucht. Dabei wurde die Frage geklärt, inwiefern eine Pulsoptimierung in einem niedrigdimensionalen Modell Aussagekraft für den vollen Koordinatenraum besitzt. Zunächst zeigte sich, dass in zwei Dimensionen auch mit einer vereinfachten Näherung des optimierten Puls noch das Optimierungsziel (die Erzeugung eines lokalisierten Wellenpaketes in der Nähe der konischen Durchschneidung) erreicht werden kann. Auch bei der nachfolgenden Anwendung dieses Pulses in einer dreidimensionalen Rechnung konnte bei einer ausreichend hohen Effektivität der Anregung ein angeregtes Wellenpaket in der Nähe des Entartungspunktes erzeugt werden. Dieses oszilliert mehrfach hin und her, wobei jedes Mal am konischen Schnitt ein gut lokalisierter Anteil in den Grundzustand transferiert wird, der nun genauer untersucht werden kann.

In Zukunft soll das beim Na-H<sub>2</sub>-Stoßprozess eingesetzte *Optimal Control*-Konzept auf die Ringöffnungsreaktion von CHD übertragen werden. So kann man z.B. versuchen, gezielt lokalisierte Wellenpakete in der Nähe der einen oder der anderen konischen Durchschneidung zu präparieren und damit die Produktverteilung zu beeinflussen. Eine derartige gezielte Kontrolle des Prozesses könnte auch im Hinblick auf eine Anwendung bei optischen Schaltermolekülen relevant sein. Bei einigen in dieser Hinsicht interessanten photochromen Moleküle (z.B. Fulgide [53] oder Dithienylethenderivate [28]) bildet CHD das aktive Zentrum, so dass sich die Möglichkeit einer direkten Übertragung dieser Konzepte eröffnet.

# Anhang A

## Interpolation

Die Interpolation von Datenpunkten stellt in mehr als einer Dimension mathematisch gesehen ein nicht triviales Problem dar. Dies gilt umso mehr, wenn die Stützstellen unregelmäßig verteilt sind, also nicht auf einem regelmäßigen Gitter liegen. Andererseits handelt es sich dabei um eine Problemstellung, mit der man sowohl in den Natur- als auch in den Ingenieurwissenschaften sehr häufig konfrontiert wird. Daher wurden im Laufe der Zeit eine ganze Reihe von Lösungsvorschlägen entwickelt. Die meisten Methoden gehen jedoch davon aus, dass die Datenpunkte auf einem äquidistanten Gitter liegen. Diese Voraussetzung kann bei quantenchemischen Rechnungen jedoch nicht so einfach gewährleistet werden, wenn – wie in der vorliegenden Arbeit – im Anschluss an die statische quantenchemische Berechnung zunächst noch eine Transformation auf spezielle Koordinaten für die Dynamik nötig ist.

Für die mehrdimensionale Interpolation unregelmäßiger Daten stehen allerdings deutlich weniger Verfahren zur Verfügung, darüber hinaus ist nur ein kleiner Teil der in der Literatur vorgeschlagenen Methoden tatsächlich implementiert und erprobt worden. Eine Diskussion dieser Thematik sowie ein ausführlicher Vergleich verschiedener Verfahren findet sich in [35, 36, 37] und in der darin angeführten weiterführenden Literatur. Ein zusätzliches (Anwendungs-)Problem besteht darin, dass viele Methoden ad hoc Parameter benötigen, oft allerdings nur wenig über deren Bedeutung bzw. über die Auswirkung der Parameterwahl auf das Interpolationsergebnis bekannt ist, sodass man in der Praxis in dieser Frage meist auf langwierige Tests angewiesen ist. Im vorliegenden Fall sind mehrere Versuche, kommerziell oder frei verfügbare Softwareroutinen einzusetzen, gescheitert: diejenigen, die überhaupt in der Lage waren, die Potentialflächen aus Abb. 2.5 zu interpolieren, lieferten meist unzuverlässige Ergebnisse (zu starke Abhängigkeit bei Hinzufügen oder Weglassen einzelner Punkte, „Überschwingen“ zwischen den Stützstellen, usw.).

Aus diesem Grund wurde eine eigene Interpolationsroutine implementiert, mit der bislang nahezu problemlos alle in unsere Arbeitsgruppe anfallenden Interpolationsaufgaben gelöst werden konnten. Probleme bereiten nur Stützstellen, die sehr nahe beieinander liegen: Die Inversion einer aus den Daten berechneten Matrix (siehe Gl. (A.6)) ist dann nicht mehr möglich, das gesamte Problem ist „schlecht gestellt“. Simples Weglassen eines der betroffenen Werte behebt dieses Problem.

Ziel jeder Interpolation ist eine glatte Funktion; sie selbst und nach Möglichkeit auch ihre Ableitungen soll möglichst stetig sein. Dabei gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Eine direkte Interpolation des gesamten Gebietes oder mehrere lokale Interpolationen auf Teilmengen, die im Anschluss – versehen mit etwaigen Gewichtungsfaktoren – zusammengesetzt werden. Letz-

tere Methode ist bei einer extrem großen Anzahl von Stützstellen aus Gründen der Rechenzeit günstig, für unsere Zwecke allerdings nicht nötig. Somit kann hier ein globales Verfahren verwendet werden.

Zum Einsatz kommt die so genannte *Thin Plate Spline*-Methode [37], deren Namen von ihrem ursprünglichen Einsatzgebiet herrührt, sie wurde nämlich zuerst für eine dünne Platte verwendet, die durch punktuelle Belastung durch bestimmte Stützpunkte gezwungen wird. Die Methode ist invariant bezüglich Skalierung, Translation sowie Rotation.

Es seien  $N$  Stützstellen  $(x_i, y_i)$  in zwei Dimensionen mit den Werten  $f_i$  ( $i = 1 \dots N$ ) gegeben. Dann wird als Interpolationsfunktion

$$F(x, y) = \sum_{k=1}^N A_k d_k^2 \log d_k + a + bx + cy \quad (\text{A.1})$$

mit

$$d_k^2 = (x - x_k)^2 + (y - y_k)^2 \quad (\text{A.2})$$

verwendet. Die Parameter  $A_k, a, b, c$  erhält man aus folgenden Forderungen:  $F(x, y)$  soll alle Datenpunkte treffen

$$F(x_i, y_i) = f_i \quad (\text{A.3})$$

mit den Nebenbedingungen

$$\sum_{k=1}^N A_k = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\sum_{k=1}^N A_k x_k = 0, \quad \sum_{k=1}^N A_k y_k = 0. \quad (\text{A.5})$$

Letztere dienen der Unterdrückung von Termen, die stärker als linear mit dem Abstand von der Stützstelle anwachsen. Die so definierte Interpolationsfunktion ist nicht nur stetig, sie hat auch stetige Ableitungen in allen Ordnungen – mit einer Ausnahme: an den Datenpunkten selbst besitzt sie jeweils eine logarithmische Singularität in der zweiten Ableitung.

Für  $N$  Interpolationspunkte erhält man also  $N + 3$  zu lösende lineare Gleichungen; die zugehörige  $(N + 3) \times (N + 3)$ -Koeffizientenmatrix

$$M = \begin{pmatrix} & & \vdots & \vdots & \vdots \\ & D & 1 & x_l & y_l \\ & & \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & 1 & \dots & & \\ \dots & x_k & \dots & 0 & \\ \dots & y_k & \dots & & \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

ist symmetrisch, aber nicht positiv definit. Die Matrixelemente  $D_{kl}$  sind durch

$$D_{kl} = d_{kl}^2 \log d_{kl} \quad (\text{A.7})$$

$$d_{kl}^2 = (x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 \quad (\text{A.8})$$



gegeben.

Durch Inversion der Matrix  $M$  erhält man aus dem Spaltenvektor

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_N \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

den Lösungsvektor  $w$ :

$$\mathbf{w} = M^{-1}\mathbf{v}, \quad (\text{A.10})$$

mit

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_N \\ a \\ b \\ c \end{pmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

Zum Abschluss ist noch eine kurze Bemerkung zur Robustheit der Interpolation angebracht. Ein Maß für die Robustheit der Lösung eines linearen Gleichungssystems ist die Kondition der Koeffizientenmatrix, die von der Skalierung abhängt. Sie ist für quadratische Matrizen durch

$$K = \|A\| \|A^{-1}\| \quad (\text{A.12})$$

definiert, wobei  $\|\cdot\|$  die Matrixnorm darstellt. Unter Verwendung der Euklidischen Norm kann  $K$  aus dem größten ( $\lambda_{max}$ ) und dem kleinsten Eigenwert ( $\lambda_{min}$ ) der Matrix bestimmt werden:

$$K = \left| \frac{\lambda_{max}}{\lambda_{min}} \right|. \quad (\text{A.13})$$

$K$  ist also immer größer als 1; ist die Kondition allerdings sehr groß ist, so spricht man von einem *schlecht gestellten* Invertierungsproblem. Durch eine der Interpolation vorangehende Skalierung der Koordinaten  $\{x_i, y_i\}$  auf den Bereich  $[0, 1] \times [0, 1]$  kann man  $K$  erniedrigen und damit die numerische Genauigkeit der Matrixinversion verbessern.

# Anhang B

## Produktregel für den Differentialoperator auf einem endlichen Gitter

In Abschnitt 2.5.1 wurde für Gl. (2.52) die Produktregel für den Differentialoperator benötigt. Auf  $\mathbb{R}$  gilt diese in der üblichen Form

$$\partial_x(f\Psi) = (\partial_x f) \Psi + f \partial_x \Psi. \quad (\text{B.1})$$

Die Frage ist nun, ob eine solche Relation auch auf einem diskreten, endlichen Gitter existiert. Die Diskretisierung stellt dabei kein Problem dar; wie im Folgenden gezeigt wird, ergeben sich jedoch durch die endliche Fouriertransformation, die zur Berechnung des Differentialoperators auf dem Gitter dient, Zusatzterme.

Für die Herleitung wird neben den in Abschnitt 1.4.2 eingeführten Fouriertransformationen  $\mathcal{F}$  (1.61) und  $\mathcal{F}^{-1}$  (1.63) die endliche diskrete Faltung

$$(f \star \Psi)(x) = \sum_{j=0}^{N-1} f(y_j) \Psi(x - y_j) \quad (\text{B.2})$$

benötigt. Für die Fouriertransformierte eines Produktes gilt (auch im endlichen Fall!)

$$\sqrt{N} \mathcal{F}(f\Psi) = \mathcal{F}(f) \star \mathcal{F}(\Psi). \quad (\text{B.3})$$

Damit sollen nun etwaige, durch Randeffekte auftretende Korrekturterme  $G$  zu Gl. (B.1) bestimmt werden. Aus

$$G = \partial_x(f\Psi) - (\partial_x f) \Psi - f \partial_x \Psi \quad (\text{B.4})$$

erhält man unter Verwendung der Notation  $\mathcal{F}(f)_m = \hat{f}_m = \hat{f}(k_m)$  sowie der Beziehung

$$\left( \widehat{\partial_x f} \right)_n = i k_n \hat{f}_n \quad (\text{B.5})$$

die Fouriertransformierte des Korrekturterms:

$$\begin{aligned}
\hat{G}_n &= \mathcal{F}(\partial_x(f\Psi))_n - \mathcal{F}((\partial_x f) \cdot \Psi)_n - \mathcal{F}(f \cdot \partial_x \Psi)_n \\
&= ik_n \underbrace{(\widehat{f\Psi})_n}_{=\frac{1}{\sqrt{N}}(\hat{f} \star \hat{\Psi})_n} - \frac{1}{\sqrt{N}} (\widehat{\partial_x f} \star \hat{\Psi})_n - \frac{1}{\sqrt{N}} (\hat{f} \star \widehat{\partial_x \Psi})_n \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ ik_n \sum_{m=0}^{N-1} \hat{f}_m \hat{\Psi}_{n-m} - \sum_{m=0}^{N-1} (\widehat{\partial_x f})_m \hat{\Psi}_{n-m} - \sum_{m=0}^{N-1} \hat{f}_m (\widehat{\partial_x \Psi})_{n-m} \right\} \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ ik_n \sum_{m=0}^{N-1} \hat{f}_m \hat{\Psi}_{n-m} - \sum_{m=0}^{N-1} ik_m \hat{f}_m \hat{\Psi}_{n-m} - \sum_{m=0}^{N-1} \hat{f}_m ik_{n-m} \hat{\Psi}_{n-m} \right\}. \quad (\text{B.6})
\end{aligned}$$

Für den letzten Term muss man beachten, dass  $k_n$  gemäß Gl. (1.62) in der ersten Brillouin-Zone gewählt werden muss, daher gilt

$$k_{n-m} = \begin{cases} k_{n-m} & \text{für } m = 0 \dots n \\ k_{n-m+N} & \text{für } m = n+1 \dots N-1 \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

und damit (man beachte, dass  $\Psi_{n-m} = \Psi_{n-m+N}$ )

$$\sum_{m=0}^{N-1} \hat{f}_m ik_{n-m} \hat{\Psi}_{n-m} \rightarrow \sum_{m=0}^{N-1} \hat{f}_m i(k_n - k_m) \hat{\Psi}_{n-m} + ik_N \sum_{m=n+1}^{N-1} \hat{f}_m \hat{\Psi}_{n-m}. \quad (\text{B.8})$$

Dieser letzte Anteil beschreibt gerade die Randeffekte des endlichen Gitters mit periodischer Randbedingung; setzt man Gl. (B.8) in Gl. (B.6) ein, so heben sich alle anderen Terme weg. Schlussendlich lässt sich der Korrekturterm im Fourierraum also schreiben als

$$\hat{G}_n = -\frac{1}{\sqrt{N}} ik_N \sum_{m=n+1}^{N-1} \hat{f}_m \hat{\Psi}_{n-m}. \quad (\text{B.9})$$

Nach Rücktransformation in den Ortsraum erhält man damit dann die Produktregel des Differentialoperators auf einem endlichen Gitter mit periodischen Randbedingungen:

$$(\partial_x(f\Psi))_j = (\partial_x f \cdot \Psi)_j + (f \partial_x \Psi)_j + \frac{1}{N} ik_N \sum_{n=0}^{N-1} e^{ik_N x_j} \sum_{m=n+1}^{N-1} \hat{f}_m \hat{\Psi}_{n-m}. \quad (\text{B.10})$$



# Literatur

- [1] J. Ahn, T. Weinacht und P. Bucksbaum, *Information Storage and Retrieval Through Quantum Phase*, Science **287**, 463 (2000).
- [2] N. A. Anderson, C. G. D. III, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn und R. J. Sension, *The internal conversion of trans- and cis-1,3,5,hexatriene in cyclohexane solution studied with sub-50 fs UV pulses*, Chem. Phys. Lett. **323**, 365 (2000).
- [3] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle und G. Gerber, *Control of Chemical Reactions by Feedback-Optimized Phase-Shaped Femtosecond Laser Pulses*, Science **282**, 919 (1998).
- [4] G. J. Atchity und K. Ruedenberg, *A local understanding of the quantum chemical geometric phase theorem in terms of diabatic states*, J. Chem. Phys. **110**, 4208 (1999).
- [5] M. Baer, *Topological effects in molecular systems: an attempt towards a complete theory*, Chem. Phys. **259**, 123 (2000).
- [6] C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, P. M. Weber und W. S. Warren, *Feedback quantum control of molecular electronic population transfer*, Chem. Phys. Lett. **280**, 151 (1997).
- [7] V. S. Batista und W. H. Miller, *Semiclassical molecular dynamics simulations of ultrafast photodissociation dynamics associated with the Chappuis band of ozone*, J. Chem. Phys. **108**, 498 (1998).
- [8] M. Ben-Nun, T. Martínez und R. D. Levine, *Dynamical Stereochemistry on Several Electronic States: A Computational Study of  $\text{Na}^* + \text{H}_2$* , J. Chem. Phys. A **101**, 7522 (1997).
- [9] M. Ben-Nun und T. J. Martínez, *Ab initio molecular dynamics study of cis-trans photoisomerization in ethylene*, Chem. Phys. Lett. **298**, 57 (1998).
- [10] M. Ben-Nun und T. J. Martínez, *Nonadiabatic molecular dynamics: Validation of the multiple spawning method for a multidimensional problem*, J. Chem. Phys. **108**, 7244 (1998).
- [11] M. Ben-Nun, T. J. Martínez und R. D. Levine, *Multiple traversals of a conical intersection: electronic quenching in  $\text{Na}^* + \text{H}_2$* , Chem. Phys. Lett. **270**, 319 (1997).
- [12] F. Bernardi, S. De, M. Olivucci und M. A. Robb, *Mechanism of Ground-State-Forbidden Photochemical Pericyclic Reactions: Evidence for Real Conical Intersections*, J. Am. Chem. Soc. **112**, 1737 (1990).

- [13] F. Bernardi und M. Olivucci, *Potential Energy Surface Crossings in Organic Photochemistry*, Chemical Society Reviews (1996).
- [14] F. Bernardi, M. Olivucci und M. A. Robb, *The role of conical intersections and excited state reaction paths in photochemical pericyclic reactions*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **105**, 365 (1997).
- [15] P. Botschwina, persönliche Mitteilung.
- [16] P. Botschwina, W. Meyer, I. V. Hertel und W. Reiland, *Collisions of excited Na atoms with H<sub>2</sub> molecules. I. Ab initio potential energy surfaces and qualitative discussion of the quenching process*, J. Chem. Phys. **75**, 5438 (1981).
- [17] P. Cattaneo und M. Persico, *Wave Packet Dynamics in the Presence of a Conical Intersection*, J. Phys. Chem. A **101**, 3454 (1997).
- [18] P. Cattaneo und M. Persico, *Semiclassical treatment of the photofragmentation of azomethane*, Chem. Phys. Lett. **289**, 160 (1998).
- [19] P. Cattaneo, M. Persico und A. Tani, *Nonadiabatic processes in solution: molecular dynamics and surface hopping*, Chem. Phys. **246**, 315 (1999).
- [20] P. Celani, F. Bernardi, M. A. Robb und M. Olivucci, *Do Photochemical Ring-Openings Occur on the Spectroscopic State? 1B<sub>2</sub> Pathways for the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion*, J. Phys. Chem. **100**, 19364 (1996).
- [21] P. Celani, S. Ottani, M. Olivucci, F. Bernardi und M. A. Robb, *What Happens during the Picosecond Lifetime of 2A<sub>1</sub> Cyclohexa-1,3-diene? A CAS-SCF Study of the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion*, J. Am. Chem. Soc. **116**, 10141 (1994).
- [22] M. Dantus, M. J. Rosker und A. Zewail, *Real-time femtosecond probing of "transition states" in chemical reactions*, J. Chem. Phys. **87**, 2395 (1987).
- [23] R. de Vivie-Riedle, P. Hering und K. Kompa, *CARS spectroscopy of the NaH<sub>2</sub> collision complex: the nature of the Na(3<sup>2</sup>P)H<sub>2</sub> exciplex – ab initio calculations and experimental results*, Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters **17**, 299 (1990).
- [24] R. de Vivie-Riedle, L. Kurtz, A. Hofmann und K. Sundermann, *Passive and active control of photochemical processes*, J. Inf. Recording **25**, 175 (2000).
- [25] R. de Vivie-Riedle und K. Sundermann, *Application of optimal control strategies for molecular reactions*, Nonlinear Optics **24**, 203 (2000).
- [26] R. de Vivie-Riedle, K. Sundermann und M. Motzkus, *Laser control strategies for energy transfer reactions in atom molecule collisions*, Faraday Discuss. **113**, 0 (1999).
- [27] W. Domcke und G. Stock, *Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time*, Advances in Chemical Physics **100**, 1 (1997).
- [28] J. Ern, A. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, D. Schmid, S. Tretiak, E. Tsiper und C. Krysch, *Reaction dynamics of photochromic dithienylethene derivatives*, Chem. Phys. **246**, 115 (1999).

- [29] A. Ferretti, G. Granucci, A. Lami und G. Villani, *Quantum mechanical and semiclassical dynamics at a conical intersection*, J. Chem. Phys. **104**, 5517 (1996).
- [30] A. Ferretti, A. Lami und G. Villani, *Dynamics around a multidimensional conical intersection: A mixed quantum-classical model*, J. Chem. Phys. **107**, 3498 (1997).
- [31] A. Ferretti, A. Lami und G. Villani, *Quantum dynamics of a model system with a conical intersection*, J. Chem. Phys. **106**, 934 (1997).
- [32] A. Ferretti, A. Lami und G. Villani, *Interference effects in molecular systems with curve crossing*, Chem. Phys. Lett. **290**, 131 (1998).
- [33] A. Ferretti, A. Lami und G. Villani, *Quantum dynamics at a conical intersection: The role of the variation of oscillator frequencies in the diabatic transition*, J. Chem. Phys. **109**, 9002 (1998).
- [34] A. Ferretti, A. Lami und G. Villani, *Transition probability due to a conical intersection: On the role of the initial concitions and of the geometric setup of the crossing surfaces*, J. Chem. Phys. **111**, 916 (1999).
- [35] R. Franke, *Locally Determined Smooth Interpolation at Irregularly Spaced Points in Several Variables*, J. Inst. Maths Applies **19**, 471 (1977).
- [36] R. Franke, *Scattered Data Interpolation: Tests of Some Methods*, Mathematics of Computation **38**, 181 (1982).
- [37] R. Franke, *Smooth interpolation of scattered data by local thin plate splines*, Comp. & Maths. with Appls. **8**, 273 (1982).
- [38] M. Frigo, *A Fast Fourier Transform Compiler*, Proc.ACM SIGPLAN PLDI (1999).
- [39] M. Frigo und S. G. Johnson, *The fastest fourier transform in the west*, Techn. Ber, Massachusetts Institute of Technology (1997).
- [40] M. Frigo und S. G. Johnson, *FFTW: An adaptive software architecture for the FFT*, Proc. ICASSP **3**, 1381 (1998).
- [41] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. F. andJ. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. F. andJ. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez und J. A. Pople, *GAUSSIAN94, Revision E.2*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1995).
- [42] W. Fuß, T. Höfer, P. Hering, K. L. Kompa, S. Lochbrunner, T. Schikarski und W. E. Schmid, *Ring Opening in the Dehydrocholesterol-Previtamin D System Studied by Ultrafast Spectroscopy*, J. Chem. Phys. **100**, 921 (1996).
- [43] W. Fuß, S. Lochbrunner, A. M. Müller, T. Schikarski, W. E. Schmid und S. A. Trushin, *Pathway approach to ultrafast photochemistry: potential surfaces, conical intersections and isomerizations of small polyenes*, Chem. Phys. **232**, 161 (1998).

- [44] W. Fuß, T. Schikarski, W. E. Schmid, S. Trushin und K. L. Kompa, *Ultrafast dynamics of the photochemical ring opening of 1,3-cyclohexadiene studied by multiphoton ionization*, Chem. Phys. Lett. **262**, 675 (1996).
- [45] W. Fuß, T. Schikarski, W. E. Schmid, S. A. Trushin, P. Hering und K. L. Kompa, *Spectroscopy and ultrafast dynamics of the  $2A_1$  state of Z-hexatriene in gas phase*, J. Chem. Phys. **106**, 2205 (1997).
- [46] M. Garavelli, persönliche Mitteilung.
- [47] M. Garavelli, F. Bernardi, P. Celani, M. A. Robb und M. Olivucci, *Minimum energy paths in the excited and ground states of short protonated Schiff bases and of the analogous polyenes*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **114**, 109 (1998).
- [48] M. Garavelli, F. Bernardi, M. Olivucci, T. Vreven, S. Klein, P. Celani und M. A. Robb, *Potential Energy Surfaces for Ultrafast Photochemistry: Static and Dynamic Aspects*, Faraday Discuss. **110**, 51 (1998).
- [49] M. Garavelli, P. Celani, M. Fato, M. J. Bearpark, B. R. Smith, M. Olivucci und M. A. Robb, *Relaxation Paths from a Conical Intersection: The Mechanism of Product Formation in the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion*, J. Phys. Chem. A **101**, 2023 (1997).
- [50] M. Garavelli, C. S. Page, P. Celani, M. Olivucci, W. E. Schmid, S. A. Trushin und W. Fuss, *Reaction Path of a sub-200fs Photochemical Electrocyclic Reaction*, J. Phys. Chem. A **105**, 4458 (2001).
- [51] F. Grossmann, *Semiclassical wave-packet propagation on potential surfaces coupled by ultrashort laser pulses*, PRA **60**, 1791 (1999).
- [52] S. Hahn und G. Stock, *Efficient calculation of time- and frequency-resolved spectra: a mixed non-perturbative/perturbative approach*, Chem. Phys. Lett. **296**, 137 (1998).
- [53] M. Handschuh, M. Seibold, H. Port und H. C. Wolf, *Dynamics of the Cyclization Reaction in Photochromic Furyl Fulgides*, J. Chem. Phys. A **101**, 502 (1997).
- [54] E. J. Heller, *The Semiclassical Way of Molecular Spectroscopy*, Acc. Chem. Res. **14**, 368 (1981).
- [55] J. M. D. Hill, S. R. Donaldson und A. McEwan, *Installation and User Guide for the Oxford BSP toolset (v1.4) implementation of BSPlib*, Oxford University Computing Laboratory (1998).
- [56] R. Hoffmann und R. B. Woodward, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Acc. Ch. Res **1**, 17 (1968).
- [57] A. Hofmann, L. Kurtz und R. de Vivie-Riedle, *Interaction of electronic structure and nuclear dynamics on the  $S_1$  reaction surface for the ring opening of cyclohexadiene*, Appl. Phys. B **71**, 391 (2000).
- [58] T. Hornung, R. Meier und M. Motzkus, *Optimal control of molecular states in a learning loop with a parameterization in frequency and time domain*, Chem. Phys. Lett. **326**, 445 (2000).



- [59] F. Hund, *Zur Deutung der Molekelspektren. I.*, Z. Physik **40**, 742 (1927).
- [60] B. H. L. III und D. R. Yarkony, *Nonadiabatic interactions between potential energy surfaces: Theory and applications*, Advances in Chemical Physics **82**, 1 (1992).
- [61] R. S. Judson und H. Rabitz, *Teaching Lasers to Control Molecules*, PRL **68**, 1500 (1992).
- [62] B. K. Kendrick, C. A. Mead und D. G. Truhlar, *On the nonexistence of strictly diabatic molecular electronic bases*, Chem. Phys. Lett. **330**, 629 (2000).
- [63] S. Klein, M. J. Bearpark, B. R. Smith, M. A. Robb, M. Olivucci und F. Bernardi, *Mixed state 'on the fly' non-adiabatic dynamics: the role of the conical intersection topology*, Chem. Phys. Lett. **292**, 259 (1998).
- [64] M. Klessinger, *Theoretical models for the selectivity of organic singlet and triplet photoreactions*, Pure & Appl. Chem. **69**, 773 (1997).
- [65] M. Klessinger und J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York (1995).
- [66] R. Koradi, M. Billeter und K. Wüthrich, *MOLMOL: a program for display and analysis of macromolecular structures*, J. Mol. Graphics **14**, 51 (1996).
- [67] R. Kosloff, *Time-Dependent Quantum-Mechanical Methods for Molecular Dynamics*, J. Phys. Chem. **92**, 2087 (1988).
- [68] R. Kosloff, *Propagation methods for quantum molecular dynamics*, Annu. Rev. Phys. Chem. **45**, 145 (1994).
- [69] L. Kurtz, A. Hofmann und R. de Vivie-Riedle, *Groundstate normal mode analysis: Linking excited state dynamics and experimental observables*, J. Chem. Phys. **114**, 6151 (2001).
- [70] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero und R. Kosloff, *A Comparison of Different Propagation Schemes for the Time Dependent Schrödinger Equation*, J. Comp. Phys. **94**, 59 (1991).
- [71] S. Lochbrunner, W. Fuß, W. E. Schmid und K.-L. Kompa, *Electronic Relaxation and Ground-State Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene and cis-Hexatriene*, J. Chem. Phys. A **102**, 9334 (1998).
- [72] S. Lochbrunner, A. J. Wurzer und E. Riedle, *Ultrafast excited state proton transfer and subsequent coherent skeletal motion of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole*, J. Chem. Phys. **112**, 10699 (2000).
- [73] I. Lutz, A. Sieg, I. Boche, M. Otsuka, D. Oesterhelt, J. Wachtveitl und W. Zinth, *Primary reactions of sensory rhodopsins: Two proteins with vastly different dynamics*, in: T. Elsässer, S. Mukamel, M. Murnane und N. Scherer (Hrsg.), *Ultrafast Phenomena XII*, Springer Series in Chem. Physics 66, S. 677 – 679, Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [74] U. Manthe und H. Köppel, *Dynamics on potential energy surfaces with a conical intersection: Adiabatic, intermediate, and diabatic behavior*, J. Chem. Phys. **93**, 1658 (1990).

- [75] U. Manthe und H. Köppel, *New method for calculating wave packet dynamics: Strongly coupled surfaces and the adiabatic basis*, J. Chem. Phys. **93**, 345 (1990).
- [76] U. Manthe, H. Köppel und L. S. Cederbaum, *Dissociation and predissociation on coupled electronic potential energy surfaces: A three-dimensional wave packet dynamical study*, J. Chem. Phys. **95**, 1708 (1991).
- [77] J. Manz, *Molecular wavepacket dynamics: theory for experiments 1926-1996*, in: V. Sundström (Hrsg.), *Femtochemistry and Femtobiology*, World Scientific, Singapur (1997).
- [78] J. Manz, K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle, *Quantum Optimal Control Strategies for Photoisomerization via Electronically Excited States*, Chem. Phys. Lett. **290**, 415 (1998).
- [79] T. J. Martínez, *Ab initio molecular dynamics around a conical intersection: Li(2p) + H<sub>2</sub>*, Chem. Phys. Lett. **272**, 139 (1997).
- [80] T. J. Martínez, M. Ben-Nun und R. D. Levine, *Molecular Collision Dynamics on Several Electronic States*, J. Chem. Phys. A **101**, 6389 (1997).
- [81] C. A. Mead und D. G. Truhlar, *Conditions for the definition of a strictly diabatic electronic basis for molecular systems*, J. Chem. Phys. **77**, 6090 (1982).
- [82] W. H. Miller, N. C. Handy und J. E. Adams, *Reaction path Hamiltonian for polyatomic molecules*, J. Chem. Phys. **72**, 99 (1980).
- [83] J. Morelli und S. Hammes-Schiffer, *Surface hopping and fully quantum dynamical wave-packet propagation on multiple coupled adiabatic potential surfaces for proton transfer reactions*, Chem. Phys. Lett. **269**, 161 (1997).
- [84] A. M. Müller, *Ultrafast reaction dynamics of polyatomic molecules probed by ionization*, Doktorarbeit, LMU München (2001).
- [85] U. Müller und G. Stock, *Surface-hopping modeling of photoinduced relaxation dynamics on coupled potential-energy surfaces*, J. Chem. Phys. **107**, 6230 (1997).
- [86] M. Olivucci, persönliche Mitteilung.
- [87] G. Parlant und D. Yarkony, *An Adiabatic State Approach to Electronically Nonadiabatic Wave Packet Dynamics*, Int. J. Quant. Chem.: Quantum Chemistry Symposium **26**, 737 (1992).
- [88] S. H. Pullen, N. A. Anderson, L. A. W. II und R. J. Sension, *The ultrafast ground and excited state dynamics of cis-hexatriene in cyclohexane*, J. Chem. Phys. **107**, 4985 (1997).
- [89] S. H. Pullen, N. A. Anderson, L. A. W. II und R. J. Sension, *The ultrafast photochemical ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene in cyclohexane*, J. Chem. Phys. **108**, 556 (1998).
- [90] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus und K. Kompa, *Whither the Future of Controlling Quantum Phenomena?*, Science **288**, 824 (2000).

- [91] I. N. Ragazos, M. A. Robb, F. Bernardi und M. Olivucci, *Optimization and characterization of the lowest energy point on a conical intersection using an MC-SCF Lagrangian*, Chem. Phys. Lett. **197**, 217 (1992).
- [92] P. J. Reid, S. J. Doig, S. D. Wickham und R. A. Mathies, *Photochemical ring-opening reactions are complete in picoseconds: a time-resolved UV resonance Raman study of 1,3-cyclohexadiene*, J. Am. Chem. Soc. **115**, 4754 (1993).
- [93] B. Reischl, R. de Vivie-Riedle, S. Rutz und E. Schreiber, *Ultrafast molecular dynamics controlled by pulse duration: The Na<sub>3</sub> molecule*, J. Chem. Phys. **104**, 8857 (1996).
- [94] E. Riedle, S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, V. de Waele und R. de Vivie-Riedle, *Does the proton move during ultrafast excited state intramolecular proton transfer?*, in: T. Elsässer, S. Mukamel, M. Murnane und N. Scherer (Hrsg.), *Ultrafast Phenomena XII*, S. 645–647, Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [95] M. Robb, *Conical intersections in organic photochemistry: CASSCF computations and semi-classical dynamics*, Arbeitstagung für Theoretische Chemie Mariapfarr 1996 (1997).
- [96] D. Romstad, G. Granucci und M. Persico, *Nonadiabatic transitions and interference in photodissociation dynamics*, Chem. Phys. **219**, 21 (1997).
- [97] B. A. Ruf und W. H. Miller, *A new (cartesian) reaction-path model for dynamics in polyatomic systems, with application to H-atom transfer in malonaldehyde*, J. Chem. Soc. **84**, 1523 (1988).
- [98] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics – Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules*, Bd. 1 d. Reihe *Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- [99] J. Schön und H. Köppel, *Femtosecond time-resolved ionization spectroscopy of Na<sub>3</sub>(B) and the question of the geometric phase*, Chem. Phys. Lett. **231** (1994).
- [100] J. Schön und H. Köppel, *Geometric phase effects and wave packet dynamics on intersecting potential energy surfaces*, J. Chem. Phys. **103**, 9292 (1995).
- [101] L. Seidner und W. Domcke, *Microscopic modelling of photoisomerization and internal-conversion dynamics*, Chem. Phys. **186**, 27 (1994).
- [102] L. Seidner, G. Stock und W. Domcke, *Nonperturbative approach to femtosecond spectroscopy: General theory and application to multidimensional nonadiabatic photoisomerization processes*, J. Chem. Phys. **103**, 3998 (1995).
- [103] K. Sundermann, *Parallele Algorithmen zur Quantendynamik und optimalen Laserpuls-Kontrolle chemischer Reaktionen*, Doktorarbeit, FU Berlin (1998).
- [104] K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle, *Extensions to quantum control algorithms and applications to special problems in state selective molecular dynamics*, J. Chem. Phys. **110**, 1896 (1999).

- [105] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York (1996).
- [106] E. Teller, *The crossing of potential surfaces*, J. Phys. Chem. **41**, 109 (1937).
- [107] M. Thoss und G. Stock, *Mapping approach to the semiclassical description of nonadiabatic quantum dynamics*, PRA **59**, 64 (1999).
- [108] M. S. Topaler, T. C. Allison, D. W. Schwenke und D. G. Truhlar, *What is the best semiclassical method for photochemical dynamics of systems with conical intersections?*, J. Chem. Phys. **109**, 3321 (1998).
- [109] M. O. Trulson, G. D. Dollinger und R. A. Mathies, *Excited state structure and femtosecond ring-opening dynamics of 1,3-cyclohexadiene from absolute resonance Raman intensities*, J. Chem. Phys. **90**, 4274 (1989).
- [110] S. Trushin, W. Fuß und W. E. Schmid, *Conical intersections, pseudorotation and coherent oscillations in ultrafast photodissociation of group-6 metal hexacarbonyls*, Chem. Phys. **259**, 313 (2000).
- [111] S. A. Trushin, W. Fuß, T. Schikarski, W. E. Schmid und K. L. Kompa, *Femtosecond photochemical ring opening of 1,3-cyclohexadiene studied by time-resolved intense-field ionization*, J. Chem. Phys. **106**, 9386 (1997).
- [112] J. v. Neumann und E. Wigner, *Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen.*, Physik. Zeitschr. **XXX**, 467 (1929).
- [113] W. S. Warren, H. Rabitz und M. Dahleh, *Coherent Control of Quantum Dynamics: The Dream Is Alive*, Science **259**, 1581 (1993).
- [114] A. M. Weiner, *Femtosecond optical pulse shaping and processing*, Prog. Quant. Electr. **19**, 161 (1995).
- [115] H.-J. Werner und P. Knowles, *MOLPRO, Version 2000.1* (1999).
- [116] P. Wieland und H. Kaufmann, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln – Einführung und Handhabung*, Birkhäuser Verlag, Basel (1972).
- [117] G. A. Worth, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum, *The effect of a model environment on the  $S_2$  absorption spectrum of pyrazine: A wave packet study treating all 24 vibrational modes*, J. Chem. Phys. **105**, 4412 (1996).
- [118] G. A. Worth, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum, *Relaxation of a system with a conical intersection coupled to a bath: A benchmark 24-dimensional wave packet study treating the environment explicitly*, J. Chem. Phys. **109**, 3518 (1998).
- [119] C. Woywood, W. Domcke, A. L. Sobolewski und H.-J. Werner, *Characterization of the  $S_1-S_2$  conical intersection in pyrazine using *ab initio* multiconfiguration self-consistent-field and multireference configuration-interaction methods*, J. Chem. Phys. **100**, 1400 (1994).

- [120] A. Wurzer, T. Wilhelm, J. Piel und R. Riedle, *Comprehensive measurement of the  $S_1$  azulene relaxation dynamics and observation of vibrational wavepacket motion*, Chem. Phys. Lett. **299**, 296 (1999).
- [121] D. R. Yarkony, *Nuclear dynamics near conical intersections in the adiabatic representation: I. The effects of local topography on interstate transitions*, J. Chem. Phys. **114**, 2601 (2001).
- [122] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*, J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000).
- [123] D. Zhong, E. W.-G. Diao, T. M. Bernhardt, S. D. Feyter, R. John D und A. H. Zewail, *Femtosecond dynamics of valence-bond isomers of azines: transition states and conical intersections*, Chem. Phys. Lett. **298**, 129 (1998).
- [124] W. Zinth, A. Sieg, P. Huppmann, T. Blankenhorn, D. Oesterhelt und M. Nonella, *Femtosecond spectroscopy and model calculations for an understanding of the primary reaction in bacteriorhodopsin*, in: T. Elsässer, S. Mukamel, M. Murnane und N. Scherer (Hrsg.), *Ultrafast Phenomena XII*, Springer Series in Chem. Physics 66, S. 680 – 682, Springer-Verlag, Berlin (2000).



# Danksagung

Ein herzliches Dankeschön gebührt an dieser Stelle allen, die mich im Laufe dieser Arbeit auf die ein oder andere Weise unterstützt haben und damit die Jahre am MPQ zu einer schönen Zeit gemacht haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei

Regina de Vivie-Riedle, die mir die Möglichkeit gab, auf diesem interessanten Gebiet zu arbeiten und mich am Anfang in die Thematik eingeführt hat. Vielen Dank für die sehr gelungene Mischung aus Betreuung und Freiheit, sowie für die Unterstützung auf allen Ebenen!

Dorothee Geppert, die als Werksstudentin an den  $\text{NaH}_2$ -Rechnungen mitgewirkt hat.

den Mitgliedern der Theoriegruppe des MPQ und vor allem Amalia Apalategui-Rebollo, Andreas Buchleitner, Christoph Gebhardt, Lukas Kurtz, Andreas Krug, Giovanna Morigi, Robert Pfund, Christoph Skornia und Hartmut Wallis für die ausgesprochen angenehme und freundschaftliche Atmosphäre sowie für viele schöne gemeinsame Stunden.

Aschwin Gopalan, der mir nicht nur vor vielen Jahren die ersten Schritte in Perl beigebracht hat, sondern mir immer 'mal wieder mit „blendender“ Visualierungssoftware hilft.

Jens, für seine unermüdliche Geduld, für seine vielfältige Unterstützung in allen Stressphasen, seinen pragmatischen Idealismus und seine Liebe.





## Lebenslauf

---

<b>Name</b>	Angelika Hofmann
<b>Geburtsdatum und -ort</b>	15.08.1971, Kaiserslautern
<b>Familienstand</b>	verheiratet seit 01.04.2000

## Schulische Ausbildung

08/1978 – 07/1982	Geschwister-Scholl-Grundschule in Kaiserslautern
08/1982 – 05/1991	St.-Franziskus-Gymnasium in Kaiserslautern
27.05.1991	Abitur

## Akademische Ausbildung

10/1991 – 08/1997	Physikstudium an der Universität Kaiserslautern Nebenfächer: Mathematik, Biologie
29.09.1993	Zwischenprüfung in Mathematik
17.06.1994	Vordiplom in Physik
05/96 – 08/97	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. K. Bergmann über <i>„Experimentelle und numerische Untersuchung eines Nd:YAG-Lasers mit variabler resonatorinterner Frequenzverschiebung“</i>
15.08.1997	Diplom in Physik
seit 12/1997	Doktorandin am Max-Planck-Institut für Quantenoptik bei Priv. Doz. R. de Vivie-Riedle im Bereich Theoretische Femtochemie
07/1999	Skinner Price of the Royal Society of Chemistry für den besten Posterbeitrag zur Faraday Discussion on Stereochemistry & Control in Molecular Reaction Dynamics